

A kálium-lítium-niobát kristály tulajdonságai és hibaszerkezete

Doktori disszertáció

PTE TTK Fizika Doktori Iskola

Nemlineáris optika és spektroszkópia program



MTA Wigner FK SZFI



Témavezető: Kovács László

Hajdara Ivett
2012. október 12.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Tudományos előzmények	8
2.1. Ferroelektromos anyagok	8
2.1.1. Ferroelektromos anyagok általános tulajdonságai	8
2.1.2. Oxigén oktaéderes ferroelektromos anyagok	11
2.1.3. Fázisátalakulás, relaxorok	13
2.2. A kálium-lítium-niobát kristály tulajdonságai	16
2.2.1. A KLN kristály szerkezete	16
2.2.2. Növesztés	19
2.2.3. Spektroszkópiai tulajdonságok	20
2.2.4. Dielektromos viselkedés	24
2.2.5. Egyéb optikai tulajdonságok	27
2.2.6. Alkalmazás	30
3. Célkitűzések	31
4. Mérési módszerek	34
4.1. Dielektromos állandó mérések	34
4.1.1. Dielektromos tulajdonságok, fázisátalakulás	34
4.1.2. Dielektromos állandó mérőműszer összeállítása	35
4.1.3. A mérések menete	37
4.2. UV spektroszkópiai mérések	38

4.3. Raman spektroszkópiai mérések	40
4.4. FTIR mérések	42
4.4.1. OH^- ionok beépülése a kristályba, O-H rezgések	42
4.4.2. Mérési módszer	43
5. Eredmények	46
5.1. A kálium-lítium-niobát kristály létezési tartományának meghatározása a fázisdiagramban	46
5.2. Összetétel függés a kálium-lítium-niobát kristályban	48
5.2.1. Kémiai analitikai vizsgálatok KLN kristályokon	48
5.2.2. Kálium-lítium-niobát porminták és kristályminták dielektromos állandó mérésének eredményei	49
5.2.3. KLN kristályokon végzett UV abszorpciós mérések eredményei	54
5.2.4. Raman eltolódás a kálium-lítium-niobát kristályban	57
5.2.5. KLN kristályok vizsgálata infravörös abszorpciómérések segítségével	60
5.2.6. A kálium-lítium-niobát kristály összetételének meghatározása	61
5.3. A KLN kristály hibaszerkezete	63
5.3.1. Alkáli kation vakancia képződési modell	63
5.3.2. <i>Na</i> -mal, <i>Rb</i> -mal, <i>Cs</i> -mal adalékolt KLN kristályok vizsgálata	68
5.4. A KLN kristály fázisátalakulásának vizsgálata	74
6. Összefoglalás	82
7. Summary	87
7.1. Preliminaries and objects	87
7.2. Experimental methods	89
7.3. New scientific achievements	89
Köszönetnyilvánítás	94
Irodalomjegyzék	95

A. Táblázatok**104**

1. fejezet

Bevezetés

A lézerfizika fontos feladata a lézerek hullámhosszának minél szélesebb tartományra történő kiterjesztése. Ennek egyik lehetséges megoldása a lézersugárzás nemlineáris optikai kristályokkal történő átalakítása (frekvenciatöbbszörözés, frekvenciakeverés, optikai parametrikus erősítés). Ilyen tulajdonságokkal rendelkezik a volfrám-bronz típusú kálium-lítium-niobát ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, KLN) kristály.

A KLN kristály sztöchiometrikus összetételben, 50 mol% nióbium tartalommal nem létezik. Az 51 - 55 mol% nióbium koncentrációjú (ún. KLN-1) kristály ferroelektromos, szimmetriacentruma nincs, míg 55 - 68 mol% közötti nióbium tartalom esetén nem ferroelektromos, centroszimmetrikus tetragonális fázis alakul ki (ún. KLN-2). A KLN-1 kristály nagy kettőtörésű (0.1 - 0.15), széles áteresztésű ($0.360\ \mu\text{m}$ - $3\ \mu\text{m}$), nagy dielektromos állandó (80 - 130 szobahőmérsékleten) és magas Curie-hőmérséklet ($370 - 560\ ^\circ\text{C}$) jellemzi. Nagy nemlineáris optikai (5.8 - 10.5 pm/V) és elektrooptikai együttthatókkal ($7 \cdot 10^{13}$ m/V) és magas optikai roncsolási küszöbvel rendelkezik. Ezen tulajdonságainak köszönhetően alkalmas a 800 - 900 nm-es infravörös lézerdiódák fényének átalakítására (frekvenciakettőzésre), ami lehetővé teszi például orvosi minták analízisére szolgáló lézerfény létrehozását egészen 400 nm-ig.

A kálium-lítium-niobát számos egyéb alkalmazás szempontjából is fontos anyag. Használják elektrooptikai és piezoelektromos eszközökben, nemlineáris optikai alkalmazásokban, nano-strukturált domén szerkezetű anyagok előállításánál, piezo-kerámiák gyártásánál,

és fontos lehet biológiai minták elemzésére szolgáló THz-es alkalmazásokban is.

A KLN kristály nem kongruens olvadású, csak oldat-olvadékból lehet növesztteni. A kristályon belül a növekedési irány mentén az összetétel folyamatosan változik. A KLN kristály felhasználási lehetőségeit korlátozzák az inkongruens olvadás miatt bekövetkező összetételbeli változások. A kristály kémiai összetételének változása jelentős mértékben befolyásolja a fizikai tulajdonságait, pl. rácsállandó, Curie-hőmérséklet, törésmutató, stb.

A kálium-lítium-niobát kristály tanulmányozása során megismert irodalmi adatok gyakran bizonytalanok, mert egy-egy kristálminta vizsgálatánál nem említik meg, hogy a kristály mely részéből vágták ki az adott mintát. Az összetétel növesztés során bekövetkező változása miatt azonban ez az adat nagyon fontos. Ezen kívül a KLN létezési tartománya a fázisdiagramban nincs pontosan meghatározva az irodalomban és a kristály szerkezeti modelljében is ellentmondás fedezhető fel.

Doktori munkám során egyik fő célom olyan módszer kidolgozása volt, amelynek segítségével a KLN kristályok valódi összetétele meghatározható. Az eddigi vizsgálatok azt mutatták, hogy kémiai analitikai módszerekkel az összetételt nem lehet kellő pontossággal megállapítani, ezért a különböző összetételű olvadékból növesztett KLN kristályok fizikai paramétereinek változását összevetettem szilárd fázisú reakcióval előállított ismert összetételű porminták tulajdonságaival. A bizonytalanságok elkerülése érdekében a kálium-lítium-niobát kristálmintákon elvégzett mérések eredményei mellett minden esetben feljegyeztem a mintához tartozó kihúzási hányadot, amely mennyiség megmutatja, hogy a minta kristályban elfoglalt helyéig az olvadék hányad részéből lett már kristály. Dielektromos állandó mérések segítségével meghatároztam a kristálminták és az ismert összetételű pormintákból készített pasztillák Curie-hőmérsékletét (T_c), amelynek segítségével összefüggést fedeztem fel a minták Curie-hőmérséklete és nióbbium tartalma, valamint K/Li aránya között. A kristálmintákon UV, Raman és Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópai méréseket is végeztem. Az eredmények azt mutatták, hogy ezen mérési módszerek szintén érzékenyek a kristály összetételére. A kémiai analitikai mérések nióbbium tartalomra vonatkozó eredményeinek felhasználásával megvizsgáltam az említett spektroszkópai és dielektromos mérések együttes alkalmazhatóságát a KLN kristályok pontos összetételének meghatározá-

sára [S1, S2, S5].

A szobahőmérsékleten stabil ferroelektromos (KLN-1) fázis azonosítása érdekében az irodalomból ismert adatokat alapul véve szilárd fázisú kémiai reakcióval előállított különböző összetételű KLN minták fázisváltozásait követtük. A mintákon a KLN-1 létezési tartományának meghatározásához dielektromos és röntgendiffrakciós méréseket végeztünk [S3].

A fázishatárok vizsgálata, valamint a kristály Nb_2O_5 tartalma és a fizikai paraméterek közötti összefüggések megállapítása után a célom a kristály belső hibáihoz köthető hibamodell megalkotása volt, melynek segítségével a kiindulási összetételből megbecsülhető a hibakoncentráció a KLN kristályrácsban [S3].

A hibamodellt alkálifémekkel adalékolt KLN kristályok Raman spektroszkópiai vizsgálatával ellenőriztem. Az adalékolás az összehasonlíthatóság érdekében minden esetben homológ alkálifémekkel történt. A Raman spektrum alacsony hullámszám értékeknél megjelenő sávjai összefüggésben vannak az alkálifémek beépülésével. Az alkáli homológok beépülését összevetettem az alkáli kation vakancia képződési modellel [S4, S5].

A KLN kristályok fázisátalakulását a dielektromos mérések eredményeinek kiértékelésével vizsgáltam. A fázisátalakulás diffúzitása információt hordoz arra vonatkozóan, hogy a kristály mennyire mutat tipikus ferroelektromos, illetve relaxor jellegűt.

Doktori munkámat az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézetének Kristályfizikai Osztályán végeztem. Az osztály munkatársainak nagy tapasztalata van a nemlineáris optikai tulajdonságokkal rendelkező kristályok növesztésében és vizsgálatában. A kálium-lítium-niobát kristály összetételét és hibaszerkezetét azzal a céllal vizsgáltam, hogy az alkalmazások szempontjából minél előnyösebb tulajdonságú kristályokat lehessen előállítani.

A disszertációm következő fejezetében összefoglalom röviden a ferroelektromos anyagokról, illetve kicsit hosszabban a kálium-lítium-niobát kristályról szóló irodalmi adatokat, majd azokat a célokat, melyek a KLN kristály vizsgálatára ösztönöztek. Ezek után a kristályok és kerámia minták vizsgálatánál alkalmazott mérési és kiértékelési módszerekről számolok be. Az ezt követő fejezetekben az adalékolatlan és az adalékolt kálium-lítium-niobát mintákon végzett eredményeimet mutatom be. A dolgozat végén magyar és angol nyelvű

összefoglaló található, és az irodalomjegyzék, amelynek első öt cikkében szereplő eredmények alapján állítottam fel a disszertációm tézispontjait. A disszertációhoz egy függelék is tartozik, amely táblázatos formában tartalmazza a mérési eredményeimet.

2. fejezet

Tudományos előzmények

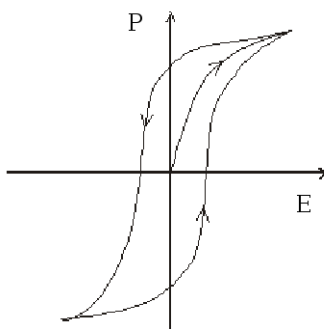
2.1. Ferroelektromos anyagok

2.1.1. Ferroelektromos anyagok általános tulajdonságai

Bizonyos kristályos anyagok (pl. bárium-titanát, BaTiO_3 ; lítium-niobát, LiNbO_3 ; kálium-lítium-niobát, $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) külső elektromos tér nélkül is rendelkeznek makroszkópikus elektromos dipólmomentummal. Ezeket az anyagokat ferroelektromos anyagoknak nevezik. A momentum iránya külső elektromos tér alkalmazásával megfordítható. A ferroelektromosság oka a rács ionjainak az egész rácsra kiterjedő elmozdulása, amelynek következtében a pozitív és negatív töltések töltésközéppontja szétválik. Egy adott hőmérséklet fölött a részecskék hőmozgása szétzilálja ezt a rendet, és az anyag elveszíti ferroelektromos tulajdonságát [1–3].

A ferroelektromosság jelenségét 1921-ben fedezte fel J. Valasek, aki a Rochelle-só (kálium-nátrium-tartarát) dielektromos tulajdonságait vizsgálta [4]. A ferroelektromos anyagok közül a legközismertebb a bárium-titanát, melynek ferroelektromos voltát A. von Hippel fedezte fel 1944-ben [5].

Általában az anyagok polarizációja lineárisan függ a külső elektromos tértől. Ferroelektromos anyagokban a P polarizáció a lineáristól eltérően függ az E elektromos tértől, és P itt még az E történetétől, vagyis E régebben felvett értékeitől is függ [6]. Ezt mutatja a ferroelektromos anyagok polarizációs görbéje, vagyis a $P(E)$ diagram (2.1 ábra).



2.1. ábra. Hiszterézis hurok.

Az említett anyagokban a ferroelektromos viselkedés azért lép fel, mert a kristály makroszkópikus tartományokból, ún. doménekből áll. Ezen doméneken belül külső elektromos tér híján is igen nagy a rendezettség. Azonban amikor nincs külső elektromos tér, ez a belső rendezettség nem tud kifelé megmutatkozni, mivel a tartományok egymáshoz képest különböző irányokban állnak. Ha egy külső tér rendezi ezeket a tartományokat egymáshoz képest, akkor igen erős polarizáció tapasztalható. Tehát amikor az eredetileg polarizálatlan ferroelektromos anyagot növekvő elektromos térrel polarizáljuk, akkor a P igen gyorsan nő. Már aránylag kis E értéknél elérjük azt, hogy valamennyi domén beáll a tér irányába. Ekkor érjük el az úgynevezett telítést, és hiába növeljük tovább az elektromos térerősséget, az anyag polarizáltsága már nem lesz nagyobb. Ha ezek után fokozatosan csökkentjük a polarizációt létrehozó elektromos teret egészen nullára, akkor azt tapasztaljuk, hogy a polarizáció nem szűnik meg teljesen, az anyag „emlékszik” arra, hogy milyen irányba és mennyire lett polarizálva. Ez a visszamaradó polarizáció a remanens polarizáció, a jelenség pedig az elektromos hiszterézis (késlekedés). Az anyag polarizáltsága csak késlekedve követi a polarizáló teret.

A doméneken belüli rendezettség magasabb (vagy alacsonyabb) hőmérsékleten megszűnhet, ez a kritikus hőmérséklet, melyen az anyag elveszíti ferroelektromos tulajdonságát, a Curie-hőmérséklet (T_c). A Curie-hőmérséklet feletti nem poláris fázis a paraelektromos fázis. A ferroelektromos fázisátalakulás elmozdulásos (pl. BaTiO_3) vagy rend-rendezetlenség (pl. NaNO_2) típusú. Elmozdulásos ferroelektromos anyagokban az átalakulás úgy képzelhető, mint egy polarizáció katasztrófa, amiben, ha egy ion kimozdul az egyensúlyi helye-

téből, akkor az ionok által keltett lokális elektromos tértől származó erő a kristályban gyorsabban növekszik, mint a rugalmas visszaható erő. Ez az egyensúlyi ion pozíciókban egy aszimmetrikus elmozduláshoz vezet és ezért van egy megmaradó (permanens) dipólmomentum. (Pl. bárium-titanátban az ion elmozdulás a titán ionok relatív pozíciójára vonatkozik az oxigén oktaéder cellán belül). A rend-rendezetlenség típusú ferroelektromos anyagokban minden elemi cellának van dipólmomentuma, de magas hőmérsékleten ezek véletlenszerű irányokba mutatnak. Csökkentve a hőmérsékletet addig, amíg áthaladunk a fázisátalakuláson, mindegyik ugyanabba az irányba mutat egy doménen belül.

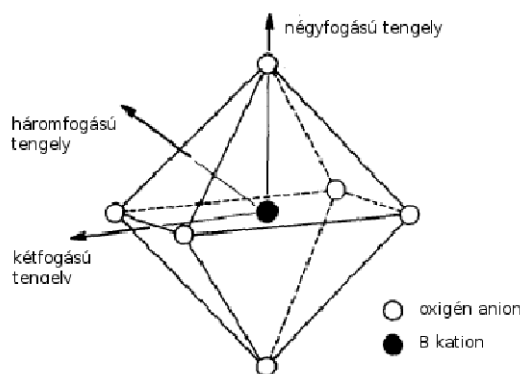
A ferroelektromos anyag belső elektromos dipóljai a kristályrácshoz köthetők, így a rácsban bekövetkező változás megváltoztatja a spontán polarizációt. A spontán polarizációban bekövetkező változás változást eredményez a felületi töltésekben. Emiatt pl. egy ferroelektromos kondenzátorban (ferroelektromos anyag elektródapárok között) áram fog folyni, anélkül, hogy külső feszültséget adnánk a kondenzátorra. A rács paramétereit alapvetően két hatás változtatja meg: az erő és a hőmérséklet. Felületi töltések keltése külső nyomás hatására a piezoelektromosság, a spontán polarizáció változása az anyagban hőmérséklet hatására a piroelektromosság. A ferroelektromos anyag bizonyos tulajdonságai, mint pl. piezoelektromos-, piroelektromos-, elektrooptikai együttható, dielektromos állandó a Curie-hőmérséklet környékén általában szélsőértéket mutatnak vagy anomálisan viselkednek.

A ferroelektromos anyagokat széles körben alkalmazzák. Nemlineáris természetüknél fogva használhatók pl. hangolható kapacitással rendelkező kondenzátorok gyártására. A ferroelektromos anyagok dielektromos állandója nem csak hangolható, de általában nagyon magas abszolút értékű is, különösen amikor a fázisátalakulási hőmérséklethez közel vagyunk. Emiatt a ferroelektromos kondenzátorok kis méretűek összehasonlítva a nem hangolható dielektromos kondenzátorokkal. A ferroelektromos anyagok spontán polarizációja hisztérezist mutat, így ezek az anyagok használhatók digitális memóriákban. Ferroelektromos kondenzátorokat használnak pl. ferroelektromos RAM gyártásnál és RFID kártyák készítésénél is [7]. A ferroelektromos anyag ugyanis emlékszik az utoljára alkalmazott polarizáció irányára. Bináris rendszerekben az egyik irány reprezentálhatja a „0”, a másik az „1”-es számot. A ferroelektromos memóriák akár 10 éven át is megtartják a beléjük írt informá-

ciót külső energiaforrás nélkül. Alkalmazásra kerülnek pl. mobil telefonokban, digitális fényképezőgépekben, intelligens chip kártyákban. Gyakran alkalmaznak ferroelektromos vékonyrétegeket, ez biztosítja a polarizáció átváltásához szükséges teret, amit mérsékelt feszültséggel érnek el [8]. A ferroelektromos anyagok piezoelektromos, piroelektromos voltát és memória tulajdonságait kihasználva, a ferroelektromos kondenzátorok nagyon hasznosak pl. érzékelő alkalmazásokban. Használják őket orvosi ultrahangos műszerekben, jó minőségű infravörös kamerákban, fűtőérzékelőkben, rezgésérzékelőkben és még dízelmotorok üzemanyag befecskendező egységeiben is.

2.1.2. Oxigén oktaéderes ferroelektromos anyagok

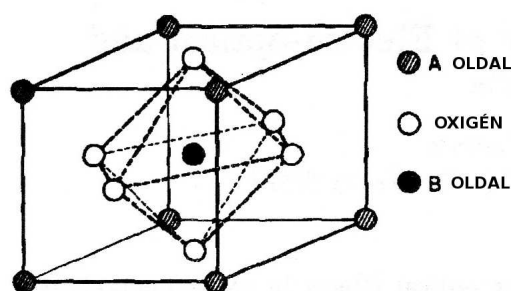
A ferroelektromos anyagok között a legnagyobb jelentőséggel az oxigén oktaéderes ferroelektromos anyagok bírnak. Az anyagok ezen csoportjában hangsúlyozott szerepe van a BO_6 oktaéderes építőelemnek [9] (2.2 ábra). A ferroelektromos oxidoknak számos olyan tulajdonságuk van, ami miatt fontosak az optikai eszközök felhasználási területein. Ezekben az anyagokban széles a tiltott sáv (>3 eV), nagy elektrooptikai (EO) és nemlineáris optikai (NLO) együtthatókkal, nagy dielektromos állandóval rendelkeznek, és lényeges a fenntartható spontán polarizáció lehetősége.



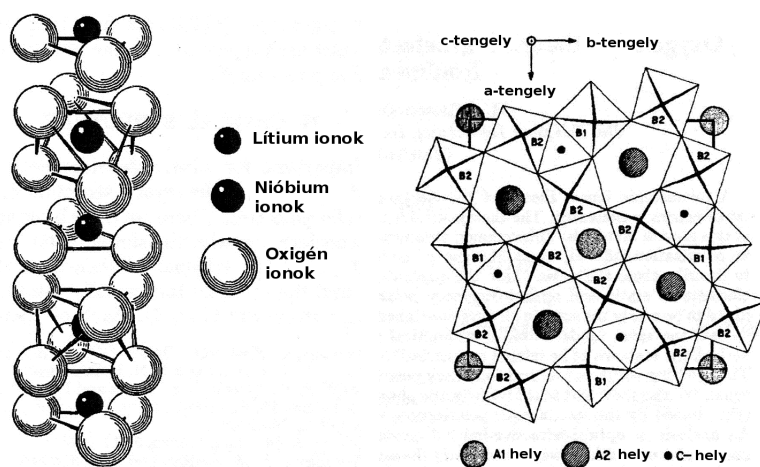
2.2. ábra. BO_6 oktaéder és a fő szimmetriatengelyek.

Az oxigén oktaéderes ferroelektromos anyagok kristályszerkezeteiben három alapvető szerkezet figyelhető meg: az ABO_3 perovszkit rács [9] (2.3 ábra), a trigonális LiNbO_3 -

típusú szerkezet [10] (2.4 ábra), és az úgynevezett tetragonális volfrám-bronz szerkezet [11] (2.4 ábra). Mindegyikre úgy lehet tekinteni, mint oxigén oktaéderek hálózatra, amelyek egymáshoz viszonyítva határozott orientációt tartanak fenn a kristályban. Az oktaéder közepén egy átmeneti fém ion helyezkedik el, pl. Ti, Ta, Nb. A komplex oxidok képződése az alap ABO_3 perovszkit szerkezet bizonyos átrendeződésével és torzulásával történik.



2.3. ábra. ABO_3 perovszkit elemi cella



2.4. ábra. $LiNbO_3$ -típusú elemi cella (2 NbO_6 oktaédert tartalmaz) és tetragonális volfrám-bronz típusú elemi cella (10 BO_6 oktaédert tartalmaz, két különböző B (B1 és B2) kationnal)

A ferroelektromos oxidkristályok vizsgálatánál minden anyagot úgy tekintünk, mint egy BO_6 oktaédes összeállítást, kb. 4 Angströmös oldalmérettel, amelyben az oktaéderek a fő szimmetriatengelyek mentén sorakoznak az adott kristályszerkezetnek megfelelően. A BO_6 oktaéder látható a 2.2 ábrán. Polarizáció hiányában a szerkezet centroszimmetrikus O_h szim-

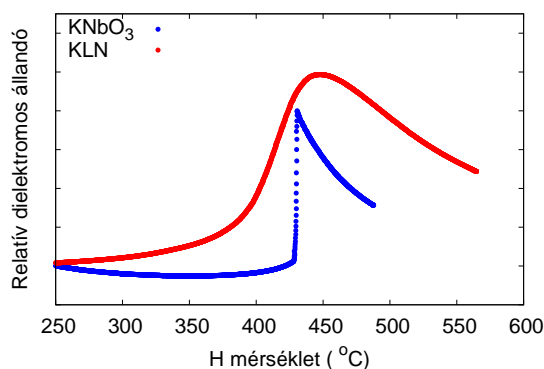
metriával, míg a polarizáció megjelenése a négyfogású tengely mentén C_{4v} szimmetriát, a háromfogású tengely mentén C_{3v} szimmetriát, a kétfogású tengely mentén C_{2v} szimmetriát eredményez. Ennek megfelelően beszélünk volfrám-bronz-, trigonális- és perovszkit szerkezetekről.

A LiNbO_3 szerkezetben a BO_6 egységek a háromfogású tengely mentén sorakoznak egy láncot alkotva, amelyben felváltva helyezkednek el a Li atomok, Nb atomok és a vakanciák. A volfrám-bronz szerkezetekben az elemi cella öt különböző ionhelyet tartalmaz. Ezek általános kémiai formulája: $[(A1)_2(A2)_4C_4][(B1)_2(B2)_8]O_{30}$. Az elemi cella így tíz perovszkit egységből épül fel. A négyfogású tengely mentén szerveződő oktaéderek (amelyek közepén a B1, B2 helyek találhatók) a kristály c-tengelye mentén orientálódnak és kissé el vannak fordulva egymáshoz képest az elemi cellában.

2.1.3. Fázisátalakulás, relaxorok

A ferroelektromos anyagok fázisátalakulása általában követi a Curie-Weiss törvényt ($\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T-T_c}{C}$, ahol ε a dielektromos állandó, T abszolút hőmérséklet, T_c Curie-hőmérséklet, C anyagra jellemző állandó). A volfrám-bronz szerkezeteknél azonban ez nem mindig teljesül. Ezeknek az anyagoknak a fázisátalakulása gyakran nem követi a Curie-Weiss törvényt, a fázisátalakulás diffúz és esetenként frekvenciafüggő, valamint a Curie-hőmérsékleten nem tűnik el teljesen a polarizáció [12]. Az ilyen anyagokat relaxoroknak nevezzük. A 2.5 ábrán a kálium-niobát (KNbO_3) és a kálium-lítium-niobát (KLN) kristály fázisátalakulása látható. A KNbO_3 tipikus ferroelektromos anyag, a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésében a fázisátalakulás környékén éles anomália látható, míg a KLN kristály esetén ez a fázisátalakulási csúcs kiszélesedett, diffúz. Ez az anyag relaxor jellegű is, mert fázisátalakulása $[480 - 540^\circ\text{C}]$ tartományban frekvenciafüggő.

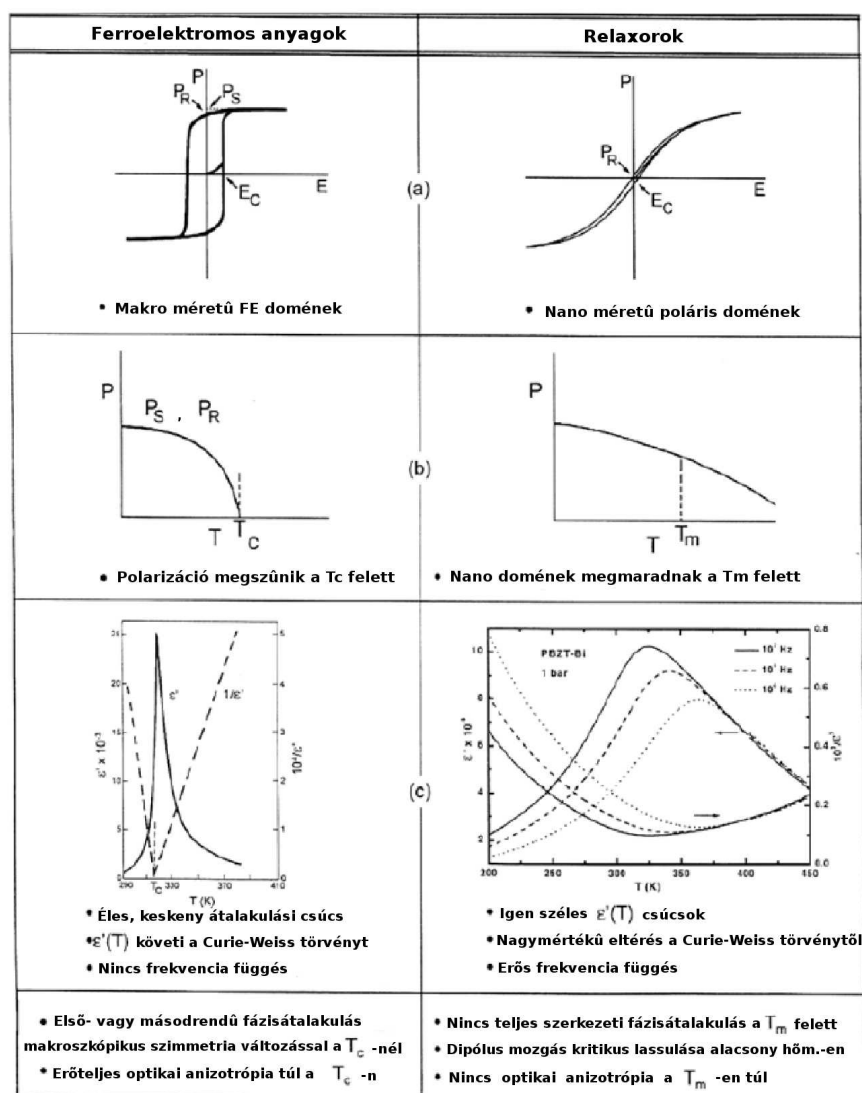
A 2.6 ábra a ferroelektromos és a relaxor ferroelektromos anyagok tulajdonságainak összehasonlítását mutatja. Látható, hogy a normál ferroelektromos anyagoknál a dielektromos állandó valós része a Curie-Weiss törvénynek megfelelően alakul a T_c körül, míg relaxoroknál ez a csúcs kiszélesedik és a csúcspozíció erősen frekvenciafüggő. A ferroelektromos anyagok polarizációja nullává válik a Curie-hőmérsékleten, de a relaxorok még



2.5. ábra. A ferroelektromos kálium-niobát és a relaxor ferroelektromos kálium-lítium-niobát kristály fázisátalakulása.

a T_c -n túl is polarizált állapotban vannak. A zero polarizációt a T_c -nél a poláris nanodomének eltűnése okozza, míg a relaxor anyagokban a nanodomének megmaradnak a kritikus hőmérséklet felett is [13]. Míg a normál ferroelektromos anyagoknál zero elektromos tér mellett egy hiszterézishurok látható, nagy mértékű megmaradó polarizáció észlelhető, a relaxoroknál elektromos tér hiányában a polarizáció jelentősen lecsökken (majdnem nullára) a nanodomének véletlenszerű eloszlása miatt. Lehetséges nagy polarizációt generálni, ha elég nagy az alkalmazott külső elektromos tér, de ha a tér eltűnik, a polarizáció hamar visszaáll kis értékre a domének véletlenszerű eloszlása miatt. Végül azt is meg kell jegyeznünk, hogy a ferroelektromos anyagok makroszkópikus szerkezete megváltozik a Curie-hőmérsékleten és ez a relaxoroknál is bekövetkezik.

A relaxorok diffúz fázisátalakulásának természetét még ma is kutatják. Az egyik elmélet szerint az anyagok relaxor jellege az alapvetően üvegszerű állapotból alakul ki, ahol a poláris nanodomének random kölcsönhatása tapasztalható valamilyen elektromos tér hatására [14]. Egy későbbi elmélet szerint a relaxorok alapvetően ferroelektromos anyagok, amelyekben a makroszkópikus domén egy csillapított térnek alávetve nanodoménekre esik szét, amiben a véletlenszerű tér kölcsönhatása a ferroelektromos átalakulás elkentségét okozza, ez vezet a relaxor tulajdonsághoz [13]. Az irodalomban inkább a második elmélet elfogadott. A fázisátalakulás diffúzitása az ionok bonyolultabb mozgásával magyarázható, a fázisátalakulás során nem csak egyszerű ion elmozdulások vannak, hanem vakanciák közötti ion mozgások



2.6. ábra. A ferroelektromos és a relaxor ferroelektromos anyagok tulajdonságai.

is. A kálium-lítium-niobát kapcsán ez részletesebb bemutatásra kerül a későbbiekben.

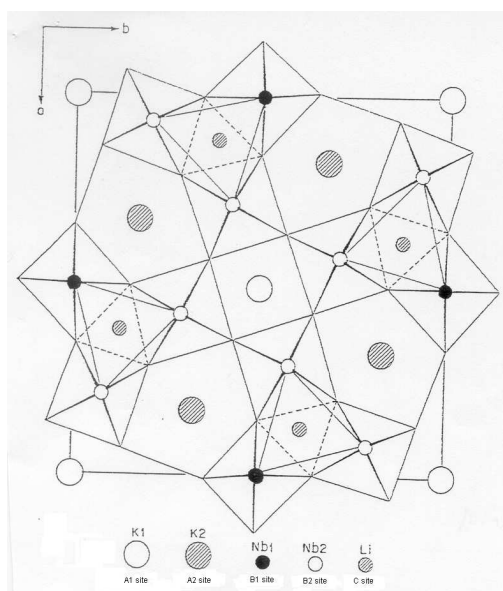
A relaxor ferroelektromos anyagokat az ipar hasznosnak találta optikai alkalmazásokban, mint pl. fázishangolt tükrök, piezoelektromos szerkezetek és érzékelők [15].

2.2. A kálium-lítium-niobát kristály tulajdonságai

2.2.1. A KLN kristály szerkezete

A kálium-lítium-niobát tetragonális, negatív egytengelyű kristály, két különböző rácslándóval rendelkezik: $a = 12.5764 \pm 0.0002 \text{ \AA}$, és $c = 4.0149 \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Tércsoportja $P4bm$, pontcsoportja $4mm$ [17, 18]. A KLN kristály sűrűsége 4.3 g/cm^3 [19].

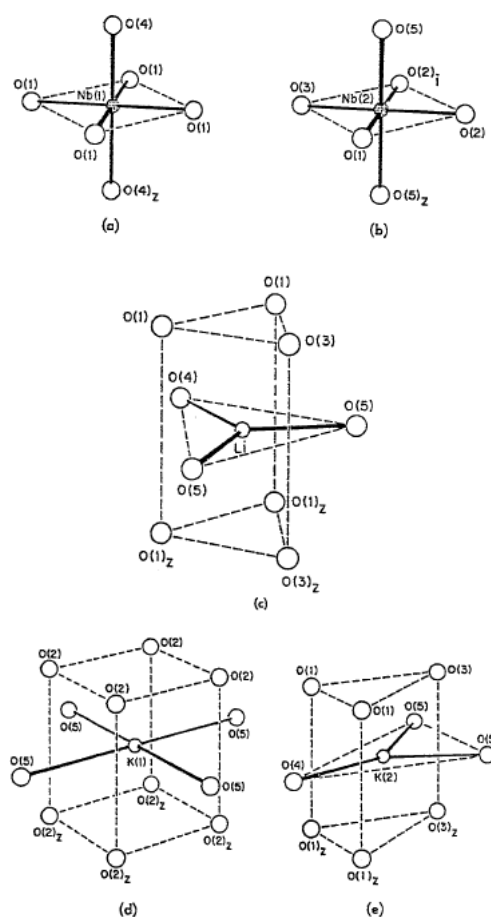
A KLN szerkezeti leírásához Abrahams [17] 1971-ben megjelent cikke szolgál alapul. Atomabszorpciós analízis, és ehhez kapcsolódó számítások alapján alkották meg a következő formulát: $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$ ($x=0.07$, $y=0.23$) a ferroelektromos KLN-re, amely volfrám-bronz típusú szerkezetet mutat. A volfrám-bronz szerkezet elnevezés a fémionos volfrám-oxiddal való hasonlóságából adódik. A WO_3 szerkezet WO_6 oktaéderek egységei részvételével épül fel. Ha pl. hidrogén, vagy fém ion illeszkedik a WO_3 szerkezetbe, az anyagot (M_xWO_3 , $M=H, Ca, Ba, \dots$) volfrám-bronznak nevezik. Kálium-lítium-niobát esetén a nióbium-oxid (NbO_3) szerkezetbe épülnek be K és Li atomok, így M_xWO_3 -nak megfelelő szerkezet alakul ki.



2.7. ábra. A KLN kristály szerkezete [17].

A ferroelektromos KLN szerkezete az $(A1)_2(A2)_4C_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ formulával írható le

(2.7 ábra), hasonlóan a volfrám-bronzokhoz, ahol az A1, A2 és C helyek teljesen vagy részlegesen betöltöttek különböző kationokkal (főleg K^+ és Li^+ ionokkal), a B1 és B2 helyek pedig teljesen telítettek Nb^{5+} ionokkal. Az Abrahams [17] által vizsgált KLN kristály esetén az A1 hely betöltöttsége 87% K és 13% Li, az A2 helyé 99% K és 1% Li, a C hely betöltöttsége 94% Li és 6% Nb. A szerkezet vázát a nióbbium-oxigén oktaéderek adják. Ezen szerkezeti modell részletes vizsgálata esetén bizonyos ellentmondásokba ütközünk, amelyek miatt fontossá vált a KLN hibaszerkezetének további vizsgálata.



2.8. ábra. KLN szerkezete - a,b,c,d,e a B1, B2, C, A1, A2 helyek környezetei [17].

A K atomok az A1 helyen 12-es koordinációjúak, az A2 és C helyeken 9-es koordinációjúak, és mindkét B hely 6-os koordinációjú (2.8 ábra). Az atomhelyeket az oxigén szomszédok számával, és az atom-oxigén átlagos távolságokat a 2.1 táblázat tartalmazza. A

rövid Li/Nb-O távolság nagyon közel van egy átlagos értékhez, amit 6-os koordinációjú Li-nál mértek, pl. a LiNbO_3 -ban éppen 2.153 \AA [20]. A két független NbO_6 oktaéder (B1, B2) átlagos Nb-O távolsága hasonló más niobátoknál találtakhoz, pl. 1.974 \AA bárium-stroncium niobátban [11], 2.000 \AA lítium-niobátban [21].

Atomhely	O-szomszéd	Atom-oxigén távolság (\AA)
(A1)	12 legközelebbi O	K/Li-O: 2.8331
(A2)	9 legközelebbi O	K/Li-O: 3.0241
C	3 közvetlen O	Li/Nb-O: 2.1531
	6 addíciós (második szomszéd) O	Li/Nb-O: 2.5421
(B1)	6 közvetlen O	Nb-O: 1.974
(B2)	6 közvetlen O	Nb-O: 1.974

2.1. táblázat. Atom-oxigén átlagos távolságok a KLN kristályban [17].

A [17] szerinti atomi koordinátákar a 2.2 táblázat mutatja.

Atom	Pozíció	x	y	z
Nb (1)	2b	0	1/2	0.0019 ± 11
Nb (2)	8d	0.07476 ± 4	0.20803 ± 4	0
0.873K (1)	2a	0	0	0.4965 ± 28
0.989K (2)	4c	0.17240 ± 14	0.6724 ± 14	0.4894 ± 20
0.942Li/0.058Nb	4c	0.3820 ± 7	0.8820 ± 7	0.4886 ± 55
O (1)	8d	0.3469 ± 5	0.9974 ± 5	0.9571 ± 45
O (2)	8d	0.1409 ± 4	0.0690 ± 4	0.9680 ± 29
O (3)	4c	0.2898 ± 4	0.7898 ± 4	0.9682 ± 59
O (4)	2b	0	1/2	0.5255 ± 92
O (5)	8d	0.2861 ± 5	0.4227 ± 6	0.4593 ± 5

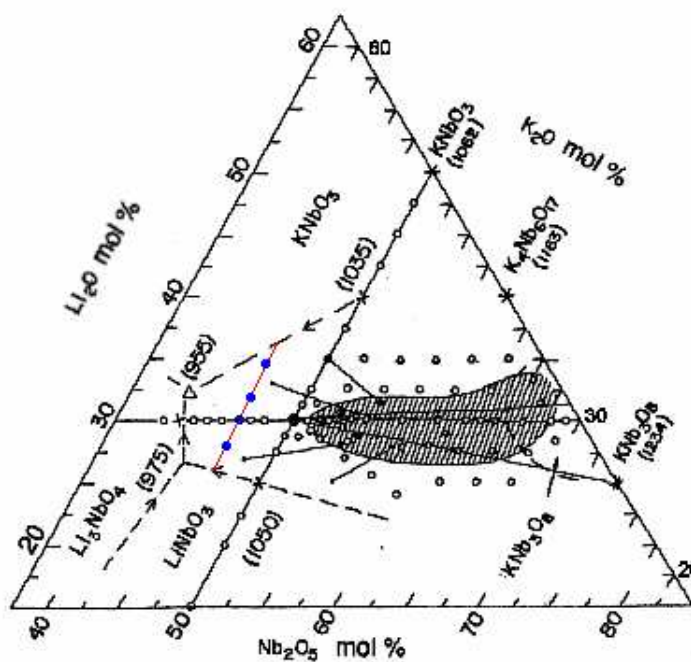
2.2. táblázat. Atom-oxigén átlagos távolságok a KLN kristályban [17].

A fázisdiagram szerint ideális, sztöchiometrikus KLN kristály nem létezik, $[\text{Nb}_2\text{O}_5] > 50\%$, több nióbium épül be a kristályba, mint amennyit a Nb helyek száma megenged, a

többség Nb^{5+} ionok Li helyeket foglalnak el a kristályrácsban [22].

2.2.2. Növesztés

Az oxidkristályok többségét Czochralski módszerrel növesztik. A KLN kristály növesztésénél nem kongruens olvadása miatt magas hőmérsékletű oldat-olvadékos technikát használnak [24]. A kristályon belül a növekedési irány mentén az összetétel folyamatosan változik. Ha az olvadék 42-48 mol% közötti Nb_2O_5 -ot tartalmaz, akkor 51-55 mol% Nb_2O_5 tartalmú KLN egykristály keletkezik, amely a felhasználás szempontjából érdekes, ferroelektromos (KLN-1) fázis. 50 mol% feletti Nb_2O_5 koncentrációjú olvadékból 55 mol%-nál nagyobb Nb_2O_5 tartalmú egykristály húzható ki, ebben az esetben már szimmetriacentrummal rendelkező, nem ferroelektromos (KLN-2) kristályt kapunk [22]. Ezt szemlélteti a fázisdiagram (2.9 ábra).



2.9. ábra. A KLN fázisviszonyai

A KLN fázisdiagramja alapján ideális, sztöchiometrikus összetételű $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ kristály nem növeszthető, az ilyen összetételű vegyület a KLN létezési tartományán kívül esik, és a növekedő kristályban nióbium többlet jelenik meg, ami módosítja a fizikai tulajdonságokat

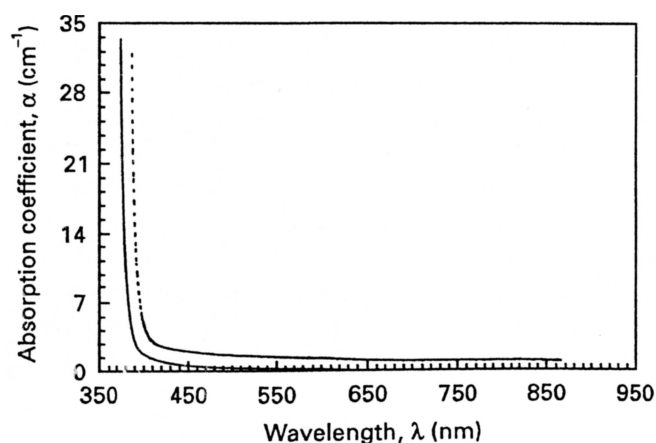
(pl. rácsállandó, Curie-hőmérséklet, törésmutató, stb.) [22]. A KLN kristály felhasználását korlátozzák a kristálynövesztés során az anizotróp hőtágulás és kétféle hasadási sík következtében megjelenő repedések, és az inkongruens olvadás miatt bekövetkező összetételbeli változások [25, 26]. A szilárd fázis az irodalom szerint [17] a $(\text{K}_2\text{O})_{0.3}(\text{Li}_2\text{O})_{0.7-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$ formulával (KLN-1) leírt szilárd oldat formájában stabil, ahol $x=0.51-0.55$. Az irodalmi adatok a fizikai tulajdonságokra vonatkozóan sok esetben bizonytalanok, mert nem közlik, hogy a kristály mely részéből vett mintán végeztek vizsgálatokat, így az összetétel eltérése miatt az adatok összehasonlíthatatlanok.

2.2.3. Spektroszkópiai tulajdonságok

A KLN kristály átlátszó az ultraibolya (UV), látható és infravörös (IR) tartományban ($0.35\mu\text{m} - 5\mu\text{m}$), kb. 70%-os áteresztéssel. A transzmissziós határ az UV tartományban kb. 350 nm [24]. Az abszorpció a rövid hullámhosszú tartományban (700 nm alatt) növekszik, ami a törésmutató hullámhosszfüggésével kapcsolatos.

Ultraibolya spektroszkópia

Az ultraibolya spektroszkópiai mérésekből következtethetünk arra, hogy mennyire áll közel a kristály összetétele a sztöchiometrikushoz. Az UV abszorpciós él, mely a kristályok minősítésére szolgál, megállapodás szerint azt a hullámhossz értéket jelenti, amelynél az abszorpciós együttható (α) eléri a 20 cm^{-1} -es értéket. Az abszorpciós él hullámhossza a KLN kristályban kb. 380 nm [27]. Korábban végzett vizsgálatokban a $\text{K}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 31.5:15:53.5$ mol%-os összetételű kristályok abszorpciós élét 376 nm -nél észlelték [28]. Az UV abszorpciós él erősen függ a kristály Nb tartalmától (2.10 ábra) [29]. Megfigyelhető, hogy a sztöchiometrikus összetételhez közelebb álló kristályok abszorpciós éle a rövidebb hullámhosszak felé tolódik, összehasonlítva a sztöchiometrikus összetételtől jobban eltérő kristályokkal, ami a sztöchiometriai hibák csökkenésével magyarázható [30]. Ezt figyelték meg LiNbO_3 -ban is [31].



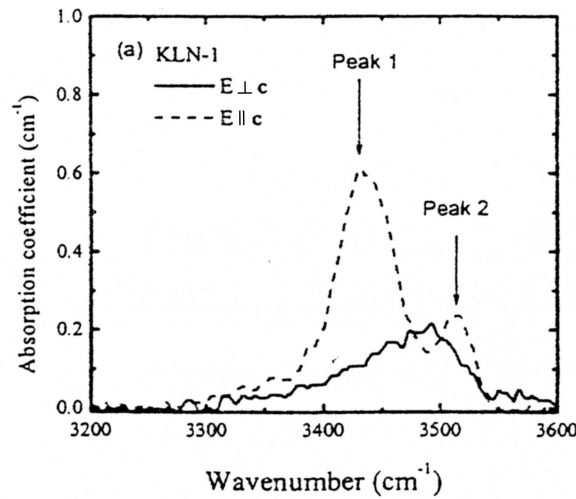
2.10. ábra. 45 mol% (folytonos vonal) illetve 50 mol% (szaggatott vonal) Nb koncentrációjú olvadékból növesztett KLN kristályok UV abszorpciós spektruma. [29]

Infravörös spektroszkópia

A kálium-lítium-niobát kristályban hidroxidionok jelenlétét figyelhetjük meg, melyek már növesztés során beépülnek a légkör páratartalma miatt. A ferroelektromos c -tengely irányában polarizált infravörös sugárzás hatására az OH^- ionok komplex abszorpciós sávja figyelhető meg, mely két komponensre válik szét 3440 cm^{-1} és 3520 cm^{-1} -nél [30]. Ahogy a beeső fény polarizációját változtatták a c -tengely irányától a rá merőleges irány felé haladva, az OH^- nyújtási rezgési módusokhoz tartozó hullámszám értékek (az $a - c$ síkban figyelve) 3500 cm^{-1} -hez közelítettek (2.11 ábra). Amikor a polarizáció merőleges a c -tengelyre, már csak egy csúcs észlelhető. Az OH^- abszorpciós csúcs (3500 cm^{-1}) az $a - b$ síkban nem mutat polarizációfüggést a tetragonális szimmetria miatt. Ebben a síkban az OH^- ionoknak egy nyújtási rezgési módusa gerjeszthető, amely az $a - b$ síkban az O-O kötések mentén elhelyezkedő protonoktól származik [32].

A nem ferroelektromos (KLN-2) kristályban a hidroxidionoktól származó nyújtási rezgési módus 3524 cm^{-1} -nél található a kristály c -tengelyére merőleges polarizációjú beeső fény esetén [33].

A KLN 3500 cm^{-1} környékén található abszorpciós csúcsa jó egyezést mutat a LiNbO_3 -ban talált OH^- nyújtási rezgési módusokkal [31]. Azonban KLN kristályban az OH^- abszorpciós sávok polarizációfüggése, a sávok felhasadása a LiNbO_3 -tól eltérő jellemzőket



2.11. ábra. OH^- abszorpciós sávok c-tengely irányú, illetve rá merőleges polarizációjú infravörös sugárzás hatására KLN kristályban. [30]

mutat, a különböző szerkezet és kation környezet következtében. Az abszorpció mértéke mindkét csúcs esetén (3440 és 3520 cm^{-1}) erősen függ a kristály sztöchiometriájától [30]. A sávok intenzitásarányai érzékenyen változnak az összetétel függvényében.

Raman spektroszkópia

A kálium-lítium-niobát rezgési spektrumáról Raman szórási kísérletek adnak információt. A $P4_{bm}$ tércsoport teljes reducibilis ábrázolása: $21A_1 + 16A_2 + 15B_1 + 20B_2 + 39E$ [34], de ebből Raman és infravörös aktív rezgés csupán: $20A_1(\text{R,IR}) + 15B_1(\text{R}) + 20B_2(\text{R}) + 38E(\text{R,IR})$. Ez maximum 131 Raman és 58 infravörös sávot jelent [35]. A Raman szórási tenzorok:

$$\begin{array}{ccc}
 A_{1,z} : & B_1 : & B_2 : \\
 \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

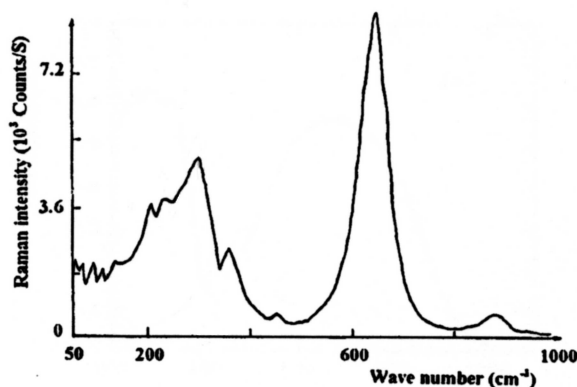
$$\begin{array}{cc}
 E_x : & E_y : \\
 \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{array} \right)
 \end{array}$$

A módusok jobb alsó indexében szereplő betűk az adott rezgés dipólmomentumváltozásának az irányát mutatják.

Azt tapasztalták, hogy a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ oktaéder ionok rezgési spektruma néhány kristályban, mint a nem teljesen betöltött volfrám-bronz típusú SBN kristályban, a betöltött volfrám-bronz típusú BNN kristályban és a nem volfrám-bronz típusú LiNbO_3 -ban hasonló, ami közös tulajdonságokra utal [35]. Az XY_6 oktaéder molekula O_h szimmetriával rendelkezik, 15 belső rezgési szabadsági foka, 6 normál rezgési módusa (ν_i) van. Csoportelméleti megfontolások alapján ez a következőképpen reprezentálható: $A_{1g}(\text{R})+E_g(\text{R})+2T_{1u}(\text{IR})+T_{2g}(\text{R})+T_{2u}(\text{inaktív})$, ahol g és u a szimmetrikus és az antiszimmetrikus rezgéseket jelentik. ν_1 , ν_2 és ν_3 nyújtási rezgési módus, ν_4 , ν_5 és ν_6 hajlításos rezgési módus. Így három karakterisztikus Raman sávnak és két karakterisztikus IR reflexiós sávnak kell megjelenni a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ oktaéderhez tartozóan a KLN kristályban. Kísérletileg ennél kevesebb sáv figyelhető meg.

A KLN kristályban $\text{X}(\text{ZZ})\text{Y}$ szórási geometriában a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ oktaéderek három karakterisztikus Raman csúcsa észlelhető, $\nu_1=876 \text{ cm}^{-1}$ -nél, $\nu_2=645 \text{ cm}^{-1}$ -nél, a harmadik (ν_5) felhasadt 3 csúcsra, melyek 207, 238 és 290 cm^{-1} -nél jelennek meg (2.12 ábra). A torzult oktaéderek és az O_h szimmetriától való eltérés vonal kiszélesedést és/vagy felhasadást eredményeznek. ν_1 és ν_2 csak kiszélesedett, de nem hasadt fel, ν_5 módus felhasadását valószínűleg a C helyeken lévő Li ionoknak a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ oktaéderek belső rezgéseire gyakorolt hatása okozza. A 352 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs, ami a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ külső rezgési módusához tartozik, Li ionoknak tulajdonítható, amelyek poláris rácsrezgést okoznak [35]. $\text{X}(\text{YZ})\text{Y}$ szórási geometriában (E szimmetria) egy TO/LO módus látható, ami poláris rácsrezgéshez tartozik és felhasadt 54 és 59 cm^{-1} -nél található csúcsokra. Nem poláris rácsrezgési módust

(B_2 szimmetria) KLN-ban X(YX)Y geometriában észleltek. KLN kristályokban a C-helyen található Li ionok hatása a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ Raman spektrumában meghatározó. A Li tartalom hatással van az elektrooptikai és nemlineáris optikai tulajdonságokra is.



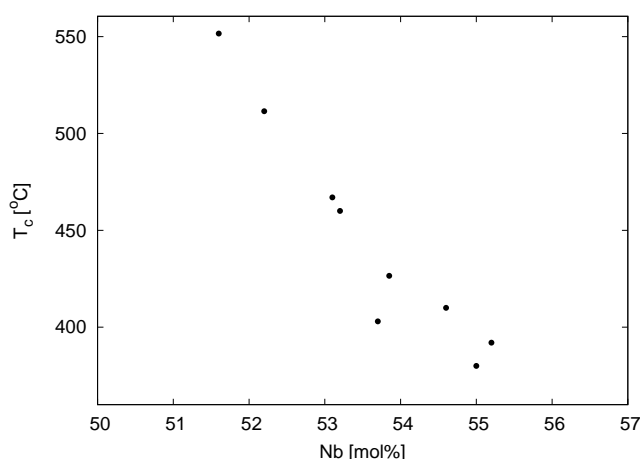
2.12. ábra. KLN kristály Raman rezgési spektruma X(ZZ)Y szórási geometriában [35].

Volfrám-bronz típusú kristályokban (akár betöltött, akár betöltetlen esetben) a Raman vonalak - a három karakterisztikus Raman vonal kivételével - a $[\text{NbO}_6]^{7-}$ külső rezgéseitől származnak, főleg alacsony hullámszámoknál jelennek meg és szélesek. Alacsony hullámszámoknál a rezgési konfigurációk elmélete nagyon bonyolult, a sávok átfedése, kiszélesedése miatt a kiértékelés is nehéz.

2.2.4. Dielektromos viselkedés

Első alkalommal a ferroelektromos fázisátalakulást KLN-ben Van Uitert [50] vizsgálta dielektromos állandó mérések segítségével, $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál állapította meg a Curie-hőmérsékletet. Scott [22] megmutatta, hogy a KLN Curie-hőmérséklete erősen függ a Nb tartalomtól és $\sim 340\text{--}560\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os tartományban mozog (2.13 ábra), valamint a T_c kis mértékben csökken a növekvő K/Li aránnyal konstans Nb koncentráció mellett.

Később a csúcsok helyének és alakjának frekvenciafüggését is kimutatták dielektromos állandó vizsgálatok segítségével. Ilangovan [36] és Kim [37] megállapították, hogy a fázisátalakuláshoz közeli hőmérsékleteken a dielektromos állandó csökken a frekvencia növelésével 500 kHz-ig. A Curie tartományban ($480\text{--}540\text{ }^{\circ}\text{C}$) 10 kHz-nél alacsonyabb frekvenciákon



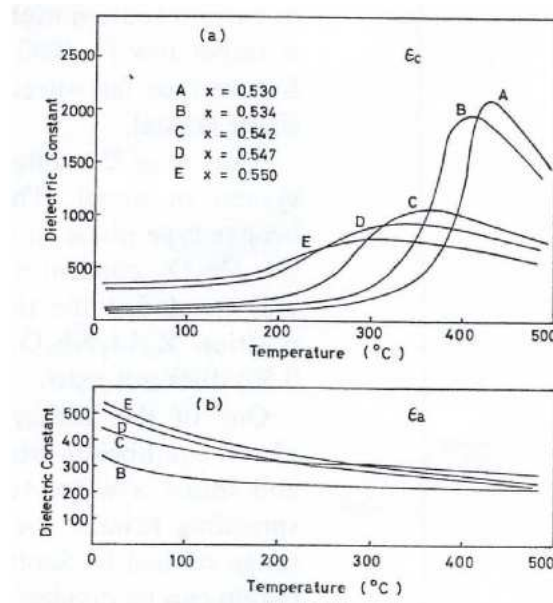
2.13. ábra. A KLN fázisátalakulási hőmérséklete a kristály Nb koncentrációja függvényében. [22]

történő mérések esetén erős ala csony frekvenciás diszperzió figyelhető meg, a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésének anomáliájából kapott maximum hőmérséklet a frekvencia növelésével enyhén eltolódik magasabb hőmérsékletek irányába, és a csúcsok alakja laposabb lesz [38]. Glass azt találta, hogy ez a viselkedés a ferroelektromosságban tetragonális volfrám-bronz szerkezeteknél tipikus [39].

Nagai [40] megállapította, hogy a két független dielektromos állandó tenzorkomponens, ε_{11} és ε_{33} közül csak ε_{33} mutat erős anomáliát a T_c -nél. ε_{11} nem mutat anomáliát, és folyamatosan csökken a hőmérséklet növelésével (2.14 ábra). A mintákat $(K_2O)_{0.3}(Li_2O)_{0.7-x}(Nb_2O_5)_x$ formulával írták le. Látható, hogy az x (Nb tartalom) növekedésével, a T_c csökkenésével az ε_{33} (ε_c) dielektromos állandó csúcsok szélesednek, a fázisátalakulás diffuzitása növekszik. Ezt találta B. A. Scott is [22].

$K_{2.8}Li_{1.55}Nb_{5.11}O_{15}$ kristály dielektromos állandójának hőmérsékletfüggését vizsgálva (100 kHz-en) a mért állandók $\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$ és $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$ rendre 306-nak és 115-nek adódtak szobahőmérsékleten [58].

31 mol% K_2O , 26 mol% Li_2O és 43 mol% Nb_2O_5 tartalmú olvadékból növesztett KLN kristályon végzett dielektromos mérésekből a kristály Curie-hőmérséklete $540^\circ C$ -nak, ε_{33} dielektromos állandója ezen a hőmérsékleten 2800-nak adódott [41]. A kapacitás hőmérsékletfüggését ábrázolva kismértékű hiszterézis mutatható ki a fűtési és hűtési görbéken. A



2.14. ábra. A relatív dielektromos állandó hőmérsékletfüggése 100 kHz-en, különböző összetételű KLN kristályoknál. [40]

magas Curie-hőmérséklet miatt feltételezhető, hogy a kristály sztöchiometrikushoz közeli összetétellel rendelkezett.

K:Li:Nb=33:22:45 és K:Li:Nb=30:17.5:52.5 összetételű olvadékból kihúzott kristályok dielektromos tulajdonságait összehasonlították [42], az első ferroelektromos, míg a második nem ferroelektromos (KLN-2) fázisnak adódott. A ferroelektromos fázis kapacitásának hőmérsékletfüggése tipikus anomáliát mutat 480 °C-nál. A KLN-2 fázisban a vizsgálatok nem jeleznek fázisátalakulást.

A ferroelektromos anyagok dielektromos elmélete szerint [43]:

$$\frac{\frac{d}{dT} \frac{1}{\varepsilon(T < T_c)}}{\frac{d}{dT} \frac{1}{\varepsilon(T > T_c)}} = -2 \quad (2.1)$$

egy másodrendű fázisátalakulásnál, ami a kritikus exponensek kapcsolatát követi a fázisátalakulási hőmérséklet alatt és felett. Elsőrendű fázisátalakulások esetén a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésében szakadás van, ez az összefüggés általában nem teljesül.

A dielektromos állandó hőmérsékletfüggésének mérése alkalmas a fázisátalakulás rendjének meghatározására. Ez közelítő eljárással történik $\varepsilon^{-1} = F(f)$ függvényből, mely

V alakú görbét ad. KLN kristály esetén ez nem teljesen szabályos, hegyes V alak, hiszen a fázisátalakulási hőmérséklet meghatározására szolgáló görbe sem mutat éles csúcsot (2.14 ábra).

(2.1) arány a [42]-ben említett ferroelektromos KLN fázisra ugyanúgy -2, ezzel a ferroelektromos kálium-lítium niobát fázisátalakulását másodrendűnek osztályozzuk.

A kálium-lítium-niobát kristály dielektromos állandójának maximális értéke és Curie-hőmérséklete változik az alkalmazott elektromos tér frekvenciájának függvényében, azaz relaxor tulajdonságot mutat [38]. Relaxorokban legalább két különböző kation helyezkedhet el ugyanazon a kristallográfiai helyen [45]. Bizonyos elemek kicserélésével, a kationok arányának változtatásával figyelhető, hogy mikor ferroelektromos az anyag, és milyen változtatások után válik relaxor tulajdonságúvá. Eddigi vizsgálatok alapján a kálium-lítium-niobát tulajdonságai a relaxor anyagokhoz hasonlóak. Ezért a fázisátalakulás vizsgálata igen nehéz, a diffúz fázisátalakulási csúcs kiértékelése bonyolult. Az eddigi eredmények azt mutatták, hogy a relaxor ferroelektromos anyagokban két polarizációs mechanizmus működik, amely az anyag dielektromos tulajdonságait alakítja [46]. A T_c alatti és a T_c feletti hőmérsékleteken különböző fizikai folyamatok játszódnak le, amelyek leírására a dielektromos állandó hőmérsékletfüggését vizsgálva különböző matematikai közelítést kell alkalmazni. A relaxációs polarizáció a magas hőmérsékletű dielektromos viselkedéssel írható le, ez a polarizációs folyamat a poláris tartományban a termikusan aktivált doménekhez kapcsolódik. Feltételezhető, hogy a dielektromos tulajdonságokat a T_c -nél jóval alacsonyabb hőmérsékleten más típusú polarizációs folyamatok irányítják. A kapcsolat a dielektromos állandó és a hőmérséklet között a teljes mért tartományban egyenletes, az alacsony hőmérsékletű és magas hőmérsékletű tartomány között az átmenet sima. Ezért nagy valószínűséggel a polarizációs folyamatok között van belső kapcsolat.

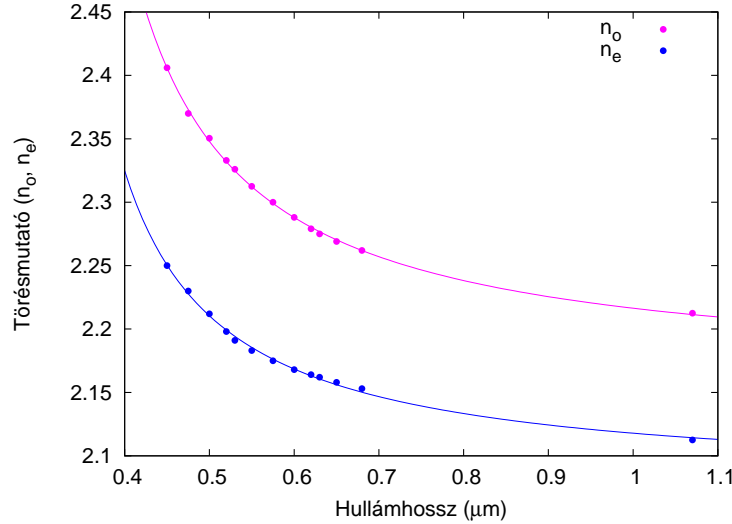
2.2.5. Egyéb optikai tulajdonságok

Ebben a fejezetben a KLN kristály általam nem vizsgált egyéb tulajdonságai, és az ezekre vonatkozó adatok kerülnek bemutatásra.

A KLN kristály lineáris abszorpciók együtthatója: $\alpha = 0.004 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1.064 \text{ }\mu\text{m}$ -

nél [19].

A törésmutató kísérleti értékei $T = 303$ K-en a hullámhossz függvényében a 2.15 ábrán láthatók [47]:



2.15. ábra. A törésmutató hullámhosszfüggése KLN kristályban [47]

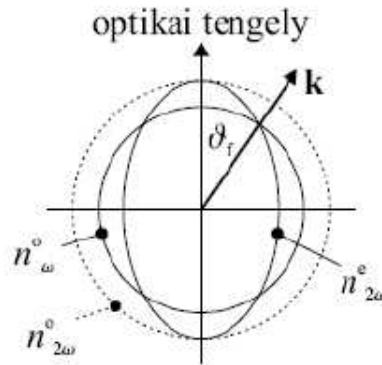
n_o és n_e hullámhosszfüggésére illesztett görbék alapján a Sellmeier egyenletek (λ [μm]-ben megadva):

$$n_o^2 = 1 + \frac{3.7108\lambda^2}{\lambda^2 - 0.04536} \quad (2.2)$$

$$n_e^2 = 1 + \frac{3.3501\lambda^2}{\lambda^2 - 0.03558} \quad (2.3)$$

A kettőstörés ($n_o - n_e/n_o$) a KLN kristályban növekszik a kristály nióbbium tartalmának csökkenésével [29].

A KLN kristály alkalmas frekvenciakettőzésre, második harmonikus keltésre (SHG). A fázisillesztési feltétel teljesíthető az alapharmonikus sugár haladási irányának és polarizációjának alkalmas megválasztásával. A 2.16 ábra negatív egytengelyű kristály (pl. KLN) esetén mutatja a fázisillesztést (ooe típusút, azaz ha két ordinárius polarizációjú bemenő, és egy extraordinárius polarizációjú kimenő nyalábról van szó). Az alapharmonikus ordinárius hullámterjedésnek megfelelő polarizációval lép be a kristályba, az optikai tengellyel ϑ_f szöget bezárva. a ϑ_f fázisillesztési szögnél $n_\omega^o = n_{2\omega}^e$. $E_{2\omega}$ ekkor extraordinárius polarizációjú lesz. Az $n_{2\omega}^e$ -hez tartozó hullámhossz a fázisillesztési hullámhossz.



2.16. ábra. Index-ellipszoid negatív egytengelyű kristály esetén. ϑ_f a fázisillesztési szög.

A kettőstörés változása a kristály összetételével alkalmassá teszi a KLN kristályt a nem-kritikus fázisillesztésre szobahőmérsékleten [29]. SHG vizsgálatok azt mutatták, hogy a szobahőmérsékletű fázisillesztési hullámhossz csökken a kristályban lévő Nb koncentráció csökkenésével [48]. A mért fázisillesztési hullámhosszak láthatók a 2.3 táblázatban:

Kristály összetétel (mol%)			SHG fázisillesztési
K ₂ O	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	hullámhossz
29.4	19.4	51.2	843
29.0	18.4	52.5	869
28.0	20.0	52.0	850
28.4	18.6	53.6	888
28.3	17.7	54.0	967

2.3. táblázat. SHG fázisillesztési hullámhosszak a kristály összetételének függvényében

A fázisillesztés irányában mért nemlineáris együtthatók [49]:

$$d_{31}(1.0642\mu\text{m}) = 19.3 \times d_{11}(\text{SiO}_2) \pm 20\% = 5.8 \pm 1.2\text{pm/V};$$

$$d_{33}(1.0642\mu\text{m}) = 35 \times d_{11}(\text{SiO}_2) \pm 15\% = 10.5 \pm 1.5\text{pm/V}.$$

2.2.6. Alkalmazás

A kálium-lítium-niobát kristály hasznos anyagnak bizonyult a nemlineáris optikai alkalmazásokban, elektrooptikai és piezoelektromos anyagok felhasználási területein [50–54]. A KLN kristály a 800 - 900 nm-es lézerdiódák frekvenciájának megkettőzésével alkalmas a kék lézersugárzás előállítására, amely széles tartományban hangolható [19, 55–57]. A kristály hasznos lehet elektromechanikai jelátalakítók készítésében, felületi hullámszűrőkben [58]. A KLN fontos szerepet játszhat optikai holografikus felvételek olvasásánál és írásánál [59, 60]. Előnye a hasonló tulajdonságokkal bíró KNbO_3 kristállyal szemben az inhomogenitások miatt bekövetkező sérülések kisebb mértékű megjelenése, jobb mechanikai stabilitás [16], magasabban található a fázisátalakulási hőmérséklete, emellett a kristályösszetétel változtatásával lehetőség van beállítani a nem kritikus szobahőmérsékletű fázisillesztési hullámhosszt [61, 62]. A hangolhatóságnak ez a szabadsága növeli a potenciális alkalmazások körét.

A kálium-lítium-niobát alkalmas nanostruktúrált domén szerkezetű anyagok előállítására. Üvegbe ágyazott nanoszemcsés ferroelektromos anyagot készítettek KLN segítségével, nanoszemcsés KLN-t ágyaztak TeO_2 üvegbe [63]. Második harmonikus jel előállításával ellenőrizték, hogy jól rendeződött nano méretű rácsszerkezet alakult ki az üvegben. Napjaink fő kutatási témái közé tartozik olyan ferroelektromos anyagok vizsgálata, amelyek nagyon jó dielektromos, piezoelektromos, elektrooptikai tulajdonságokkal rendelkeznek, és nem tartalmaznak ólmot. Az eddig használt anyagok többségében, amelyek ehhez hasonló tulajdonságokkal bírnak, nagy mennyiségű mérgező ólom van jelen. A piezo-kerámiák, mint ólommentes relaxor anyagok kutatásában a kálium-lítium-niobát ígéretes anyagnak bizonyult [64]. Kedvező tulajdonságai miatt a kálium-lítium-niobát kristály perspektivikus anyag a THz-es alkalmazásokban, főleg biológiai minták elemzésénél [65–67].

3. fejezet

Célkitűzések

A kálium-lítium-niobát nemlineáris optikai kristály számos alkalmazás szempontjából hasznos anyagnak bizonyult az utóbbi néhány évtizedben. A kristály felhasználását azonban korlátozzák az inkongruens olvadás miatt bekövetkező összetételbeli változások és a kristálynövesztés során az anizotróp hőtágulás és kétféle hasadási sík következményeként megjelenő repedések, töredezettség. Az KLN kristállyal kapcsolatos irodalmi adatok bizonytalanok, mert legtöbb esetben nem derül ki pontosan, hogy a kristály melyik részéből vették a vizsgált mintát, pedig ez az információ az összetétel változása miatt meghatározó jelentőségű. Ezért munkám során szisztematikus vizsgálatokat végeztem KLN kristályokon, minden esetben figyelembe véve az adott mintához tartozó kihúzási hányadot. Ez a mennyiség mutatja, hogy a minta kristályban elfoglalt helyét figyelve eddig a pontig az olvadék hányad részét húzták már ki, hányad részéből lett már kristály. Az egykristály mintákat ismert összetételű kerámia mintákkal hasonlítottam össze, és olyan növesztési sorozatból származó kristályok fizikai paramétereit határoztam meg és vettem össze, amelyek növesztése adott Nb tartalmú, de különböző K/Li arányú olvadékból történt. A későbbiekben adalékolt KLN kristályokat is vizsgáltam, az adalékolás minden esetben homológ alkáli fémekkel valósult meg.

A KLN kristály részletes tanulmányozása és megismerése során felmerült kérdések megválaszolása érdekében célom volt a KLN létezési tartományának pontos meghatározása a fázisdiagramban. A rácsparáméterek és a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésének vizs-

gálatával a KLN-1 létezési tartományának olyan mértékű feltérképezése volt a cél, amely szilárd alapot szolgáltat a ferroelektromos KLN kristályok növesztéséhez. A KLN kristály összetétele és a növesztési feltételek kapcsolatának megértése igen fontos ahhoz, hogy az alkalmazás szempontjából előnyös, előre megtervezett összetételű és ez által a kívánt fizikai tulajdonságú kristályt állíthassunk elő.

Ezért célom volt még olyan roncsolásmentes módszer kidolgozása, amelynek segítségével a növesztett KLN kristályok összetétele meghatározható. Mivel az összetételbeli változások csak kémiai módszerekkel történő meghatározása a KLN esetén nem lehetséges, és bizonyos spektroszkópiai módszerek önmagukban nem bizonyultak elegendőnek az összetétel meghatározásához, különböző módszerek együttes alkalmazását vizsgáltam a kristály pontos összetételének meghatározására. Ennek során UV, infravörös abszorpció, Raman spektroszkópiai és Curie-hőmérséklet méréseket végeztem, hogy ezen módszerek kombinálásával az összetétel meghatározható legyen.

Abrahams szerkezeti modelljében az oxigén és a nióbbium alrács teljesen betöltött, az A1 és A2 helyek elsődlegesen kálium, a C helyek pedig lítium atomokat tartalmaznak. A többlet Nb atomok Li helyekre épülnek be, az így keletkező többlet Li-ok pedig A1 vagy A2 helyeket foglalnak el [17]. A Nb_{Li} atomok (lítium helyeken lévő nióbbium atomok) töltéskompenzációja feltételezhetően vagy csapdázott elektronokkal valósul meg vagy a fém helyek nincsenek teljesen betöltve, ami ellentmond az említett teljesen betöltött Nb alrácsnak. A Li_2O többlet szintén megalapozatlan, figyelembe véve korábbi fázis stabilitási tanulmányokat [22, 23]. Ezen ellentmondás feloldása kapcsán felvetődött a KLN hibaszerkezetének részletes tanulmányozása. Egy egyszerű hibamodell kidolgozása volt a cél a fizikai tulajdonságok összetetlenségének leírására, és hibaszerkezeti adatok számítására.

Céljaim között szerepelt alkáli fémekkel adalékolt KLN kristályok vizsgálata, a hibaszerkezeti modell ellenőrzése az alkáli homológok beépülésének vizsgálatával.

A kálium-lítium-niobát kristály fázisátalakulásával vizsgálható a kristály relaxor természet, amely tulajdonság fontos a felhasználás szempontjából. Ezért célom volt a KLN kristály fázisátalakulásának tanulmányozása dielektromos mérésekkel, és ehhez kapcsolódóan az alkálifém ionok lehetséges elmozdulásainak elemzése. A dielektromos mérések segítsé-

gével vizsgálni akartam az adalékolás hatását a dielektromos állandóra, amely mérésekkel annak eldöntése volt a célom, hogy lehet-e alkálifém adalékkal növelni a kristályok dielektromos állandóját.

4. fejezet

Mérési módszerek

4.1. Dielektromos állandó mérések

4.1.1. Dielektromos tulajdonságok, fázisátalakulás

Az $E = E_0 e^{j\omega t}$ váltakozó elektromos térbe helyezett anyagok elektromos tulajdonságai általában az ε dielektromos állandóval és a $\tan \delta$ veszteséggel, vagy az ún. komplex dielektromos együtthatóval jellemezhetők:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon(1 - j \tan \delta) \quad (4.1)$$

Legyen az ε dielektromos állandójú anyaggal kitöltött síkkondenzátor S felületű fegyzeteinek dávolsága d . Ekkor a kapacitása:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (4.2)$$

(ε_0 a vákuum dielektromos állandója, $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m),

az ellenállása pedig:

$$r = \frac{d}{\sigma A} \quad (4.3)$$

Belátható, hogy

$$\frac{1}{rC\omega} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon} = \tan \delta \quad (4.4)$$

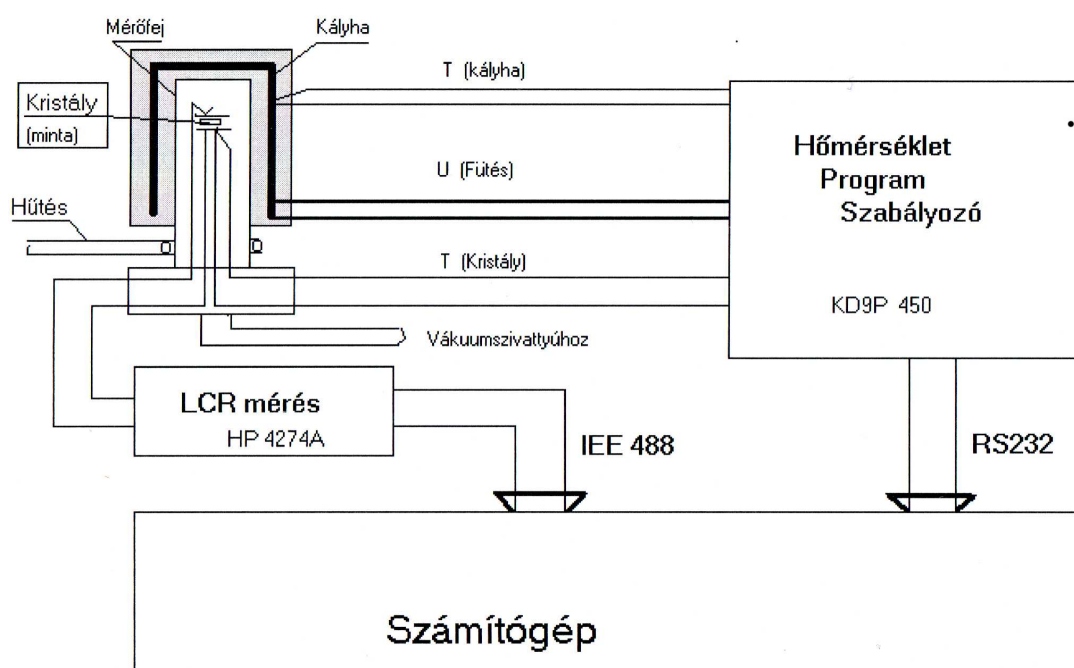
ahol σ a dielektrikum vezetőképessége, ω a körfrekvencia.

A fázisátalakulás környezetében a ferroelektromos anyagok dielektromos tulajdonságai anomálisak [2]. Dielektromos mérések segítségével vizsgálható a kálium-lítium-niobát minták fázisátalakulása, a Curie-hőmérséklet (T_c) mérése segítséget nyújt a KLN létezési tartományának és a kristályok összetételének meghatározásában.

A méréseket egy általunk készített dielektromos állandó mérőműszer segítségével végezzük.

4.1.2. Dielektromos állandó mérőműszer összeállítása

A műszer a mintatest kapacitásának és veszteségi tényezőjének a hőmérséklettől való függését méri és ezeket az adatokat gyűjti. Az összeállítás vázlatos rajza a 4.1 ábrán látható.



4.1. ábra. Dielektromos állandó mérési összeállítás.

A dielektromos állandó mérőműszer fő elemei:

1. Mérőfej
2. LCR mérőműszer
3. Hőmérséklet programszabályozó

4. Számítógép

1. A mérőfej egy platinalamezből kialakított mintabefogóból áll, mely rugós szorítással tartja a mintát. Ez lehetővé teszi eltérő és a hőmérséklettel változó vastagságú minták befogását. A mérő és egyben a minta hőmérsékletének szabályozásában résztvevő (PtRh-Pt) termoelem a mintatartóhoz erősített kvarccsövecskében helyezkedik el, elektromosan szigetelve a mintatartótól. Az egész befogót egy zárt kvarccső borítja, alul fémkarima ragasztással. A karima O-gyűrű tömítéssel illeszkedik a mérőfej talpához, melyen a befogó kivezetései és a mintát mérő termoelem kivezetéseinek csatlakozói találhatók.

A kvarccsőre egy kályha húzható, melynek hőtere körülveszi a mintát. A kályha fűtőeleméhez közel található a második (PtRh-Pt) termoelem, mely a mintatartónál elhelyezkedő első termoelemmel együtt a kétkörös hőmérséklet szabályozást szolgálja.

A kályha és a mintatartó alapja között egy hűtőgyűrű található, mely a kvarcbúra és a fémkarima közötti ragasztást védi a kályha hőszugárzásától. A mintatér egy kivezetőcsonkra kapcsolt szivattyúval vákuumozható.

2. A mérést egy **HP 4274A Multi-frequency LCR meter** készülék végzi, melynek frekvenciáját 100 Hz és 100 kHz között lehet változtatni. A készülék IEEE488-as kapcsolaton keresztül a mérési adatokat a számítógépnek továbbítja.

3. A hőmérséklet programszabályozó (**HAGA KD9P-450**) kétkörös szabályozással biztosítja a minta előírt hőmérsékletének beállítását, és a kívánt program szerint a hőmérséklet változtatását. A belső termoelem hőmérsékletét a szabályozó az RS232 kimenetén küldi a mérésadatgyűjtést végző számítógépnek.

4. A számítógép a hőmérséklet programszabályozótól kapott hőmérséklet adatokat és az LCR mérő adatait egy ezek gyűjtésére írt program segítségével a képernyőjén megjeleníti a mérés idejével és sorszámával egyidőben, valamint kiírja egy, a felhasználó által megnevezett fájlba, keménylemezre. A fájlban összegyűjtött adatok későbbi feldolgozásra alkalmasak.

A termoelem kalibrálása KNbO_3 pormintából készített pasztillákkal, valamint KNbO_3 és BaTiO_3 kristályokkal történt. A kalibráció során a porminták Curie-hőmérsékletét az előzőleg rajtuk elvégzett DTA mérésekből megállapítással, a kristályok T_c -jét pedig az irodalomból ismert értékekkel hasonlítottam össze. Az eredmények azt mutatták, hogy a mű-

szerrel, melynek érzékenysége tized fok pontosságú, a kapacitás hőmérsékletfüggését mérve egy minta Curie-hőmérséklete $\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ abszolút pontossággal állapítható meg. Ez a pontosság elfogadható, hiszen ahogy a 2.13 ábra is mutatja, a KLN kristályok Curie-hőmérséklete $360\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti tartományban változik, ezen skálán $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os eltérés nem jelentős. Így a műszer jól alkalmazható KLN fázisátalakulási pontjának meghatározására.

4.1.3. A mérések menete

A dielektromos méréseket kálium-lítium-niobát pormintákból készült pasztillákon és KLN kristályokon végeztem, a mérések egységesen 100 kHz -en történtek.

Porminták vizsgálata esetén a mérést megelőzte a különböző összetételű porok szintézise, annak érdekében, hogy a minták egyfázisúak legyenek (a szintézis lépéseit a 4.1 táblázat tartalmazza), valamint a porból történő pasztillakészítés folyamata. A kálium-lítium-niobát por önmagában nem áll össze pasztillává, azt tapasztaltam, hogy az elkészült pasztilla töredezett, szétesett. Ezért pasztillakészítés előtt $8\text{ }\%$ -os polivinil-alkoholt adtam a mintához kötőanyagként. Miután a polivinil-alkohollal összekevert por megszáradt, ezt dörzsmozsárban ismét jól összekevertem, majd belőle az erre a célra kialakított prés szerkezet segítségével pasztillát nyomtam. Ezután a pasztillát hőkezelní kellett azért, hogy a polivinil-alkohol eltávozzon belőle. A hőkezelés során a minta kályhában 7 óra alatt $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra lett felmelegítve, és egy órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartva, majd természetes hűléssel hűlt le ismét szobahőmérsékletűre. Az így kapott pasztilla alkalmassá vált a dielektromos vizsgálatokra.

Az aktuális mintát (porból készült pasztillát és a kristálymintát is) mindkét felén szobahőmérsékleten száradó folyékony vezető ezüsttel elektródáztam. Száradás után a dielektromos állandó mérőműszer mérőfejében a mintabefogóba helyeztem, rátettem a kvarccső búrát, amit a mérőfej talpához csavaroztam, majd ráhúztam a kályhát a kvarccsőre. A hőmérséklet programszabályozóban beállítottam a kívánt program szerinti fűtést (általában $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$), hűntartást, vagy hűlést biztosító paramétereket, és elindítottam a mérést. A számítógépen található program egy általam megadott fájlban gyűjtötte a mérési adatokat (kapacitás, veszteségi tényező, hőmérséklet, idő, adat sorszáma), amelyeket ezen fájl segítségével tudtam mérés után kiértékelni. Az eredmények az 5. fejezetben kerülnek tárgyalásra.

Lépés	vég hőmérséklet	fűtési sebesség	hőntartási idő	
1.	600 °C	10 °C/perc	3 h	
2.	800 °C	10 °C/perc	12 h	keverés
3.	900 °C	10 °C/perc	12 h	
4.	920 °C	10 °C/perc	12 h	keverés
5.	930 °C	10 °C/perc	12 h	keverés
6.	960 °C	10 °C/perc	12 h	keverés

4.1. táblázat. KLN porminták szintézisének folyamata

4.2. UV spektroszkópiai mérések

Az optikai spektroszkópiai mérések során változik a kristályon áthaladó fény intenzitása.

A Lambert-Beer törvény szerint:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.5)$$

ahol I_0 a bemenő, I a kijövő fény intenzitása, d a minta vastagsága és α az abszorpciós együttható. A minta áteresztését a T transzmisszióval jellemezzük, melynek definíciója:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.6)$$

Abszorbanciának (A) nevezzük a következő mennyiséget:

$$A = -\log T; T = 10^{-A} \quad (4.7)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.8)$$

melyben T a transzmisszió. Így:

$$A = \frac{\alpha d}{\ln 10} \quad (4.9)$$

$$\alpha = \frac{A}{d} \cdot \ln 10; [cm^{-1}] \quad (4.10)$$

Az UV abszorpciós él változását figyelemmel kísérve LiNbO₃ kristályoknál következtetni lehet a kristályok sztöchiometriájára, tisztaságára [31]. Ennek a módszernek az alkalmazhatóságát vizsgáltam a kálium-lítium-niobát kristály esetében is. Az abszorpciós spektrumok felvételéhez egy kétsugaras JASCO V550 típusú spektrofotométert használtam,

melynek legjobb felbontása 0.05 nm. Az UV és látható fénnel történő mérések abszorpciós spektrumainak kiértékeléséhez a törésmutató nagy értéke miatt reflexiós korrekció elvégzése szükséges. Ezzel a korrekcióval ki lehet javítani a felületekről többszörösen visszaverődő fénysugarak által okozott hibákat.

Transzmissziós, abszorpciós mérések esetén a minták felülete általában merőleges a fénysugárra. Amikor a fény belép a vizsgált anyagba, akkor egy része visszaverődik a felületről, míg a másik része a közegben halad tovább. A továbbhaladó fénysugárnak szintén egy része a közeg távolabbi felületéről verődik vissza, másik része kilép a közegből. A visszavert fénysugárral ez a folyamat többször megismétlődik (innen adódik a többszörös visszaverődés). Figyelembe véve a merőleges beesést és a határfeltételeket, a fény reflexióját a

$$R = \left| \frac{1 - \mathcal{N}}{1 + \mathcal{N}} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \quad (4.11)$$

kifejezés adja meg a törésmutató (n) és az extinkciós együttható (κ) függvényében (\mathcal{N} a komplex törésmutató).

A reflexió értékének kiszámítására a fenti egyenletet alkalmaztam azzal a kiegészítéssel, hogy a vizsgált tartományban csak a törésmutató valós részével kell számolni (mert κ nagyon kicsi).

$$R(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad (4.12)$$

A korrekciónál a törésmutató hullámhosszfüggését a Sellmeier egyenlettel lehet figyelembe venni:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{S_0 \cdot \lambda_0^2 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}} \quad (4.13)$$

ahol S_0 az oszcillátorerősség, λ_0 a domináns oszcillátor hullámhosszát reprezentálja, λ a mérés hullámhossza. Az S_0 és a λ_0 paraméterek értékeit a kálium-lítium-niobát kristályra a [29] cikkből vettem. Egy d vastagságú mintára érkező I_0 intenzitású fény a mintán áthaladva az abszorpció és a többszörös reflexió miatt (4.5) helyett

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \frac{(1 - R)^2}{1 - e^{-2\alpha d} R^2} \quad (4.14)$$

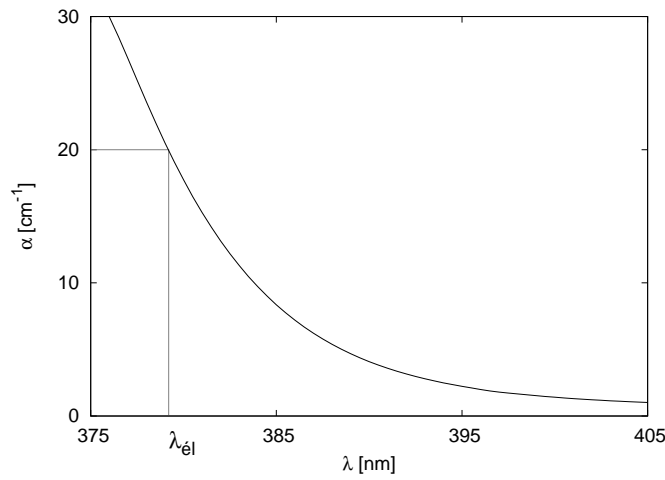
intenzitással lép ki a mintából. Az egyenletből kifejezve az α abszorpciós együtthatót, meg-

kapjuk az adott kristály tényleges, korrigált abszorpcióját.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \left(-\frac{(1-R)^2}{2TR^2} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2TR^2} \right)^2 + 1/R^2} \right) \quad (4.15)$$

Itt T a mért transzmisszió, n a törésmutató, R a számolt reflexiót, α a korrigált abszorpció együtthatót és d a minta vastagságát jelöli.

UV abszorpció élén (λ_{el}) azt a hullámhosszt értjük amelynél a korrigált abszorpció együttható értéke eléri a 20 cm^{-1} -et. Ezt mutatja a 4.2 ábra.



4.2. ábra. Az abszorpció együttható hullámhosszfüggése

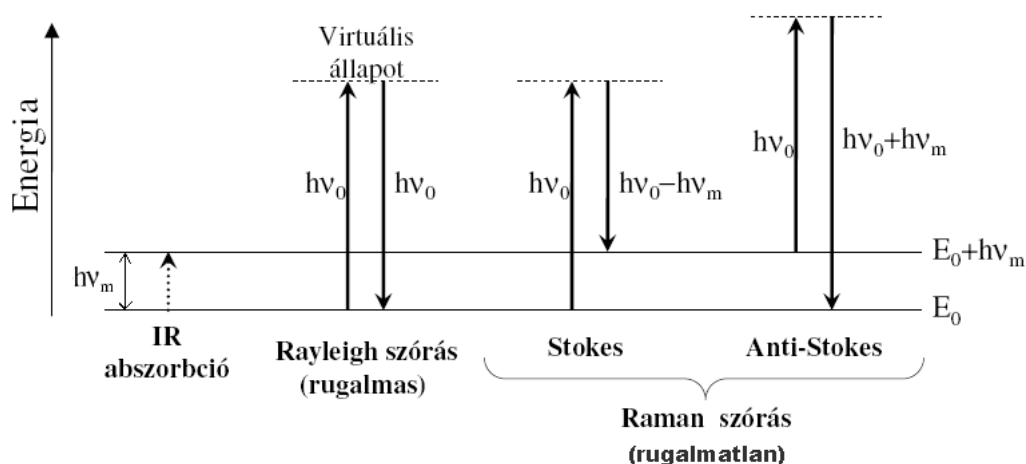
4.3. Raman spektroszkópiai mérések

Raman spektroszkópiai mérésekkel a kálium-lítium-niobát kristályok rácsrezgéseit vizsgáltam. A Raman sávok pozíciója és félértékszélessége információt nyújt a hibaszerkezetről, összetételről, alrács-rezgésekről, fononmódusokról.

Amikor egy anyagot bizonyos energiájú fénnel világítunk meg, az anyagban különböző szórási folyamatok játszódhatnak le, ezeket szemlélteti a 4.3 ábra. Az ábrán látható, hogy mely esetekben következik be Raman szórás.

A fényszórás következtében létrejövő dipólusmomentum:

$$\mu = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m) t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m) t)] \quad (4.16)$$



4.3. ábra. Szórási folyamatok

ahol α a polarizálhatóság. Az első tag felel meg a Rayleigh-szórásnak, a második pedig a Raman szórásnak, ebben a $(\nu_0 - \nu_m)$ -et tartalmazó rész a Stokes, a $(\nu_0 + \nu_m)$ -et tartalmazó rész az anti-Stokes folyamatot mutatja. Egy rezgési átmenet Raman aktív, ha a szórási folyamat közben megváltozik a közeg polarizálhatósága. A Raman spektrum a szórt fény intenzitáseloszlása a frekvencia és a gerjesztő forrás frekvenciája különbségének függvényében, hullámszámokban kifejezve. A különbség a Raman eltolódás.

A Raman spektroszkópiai tulajdonságok összefoglalásánál megadtam a KLN kristályokra vonatkozó Raman szórási tenzorokat. Az ezek alapján megadható gerjesztett módusokat visszaszórási geometriában a $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ -ban a 4.2 táblázatban tüntettem fel. Az $a(bc)\bar{a}$ jelölés azt a mérési geometriát jelöli, amelyben a gerjesztés a irányban beeső, b irányban polarizált lézerrel történik és az analizátor a c irányban polarizált, \bar{a} irányban szóródó fénysugarat választja ki és juttatja a detektorra. a, b, c az x, y, z irányok egyike. Az $a(bc)\bar{a}$ és az $a(cb)\bar{a}$ geometria a Raman tenzorok szimmetriája miatt egyenértékű.

A Raman spektrumokat egy Renishaw 1000B típusú mikro-Raman készülékkel vettem fel, mellyel visszaszórási geometriában, $70 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ mérési tartományban lehet vizsgálni a Raman eltolódást. A spektrumok méréséhez 785 nm hullámhosszúságú vörös lézert használtam, a spektrumok felbontása 1 cm^{-1} volt.

Geometria	Módusok
$x(yy)\bar{x}$	$A_1, z(a)[TO]+B_1$
$x(yz)\bar{x}$	$Ey(e)[TO]$
$x(zz)\bar{x}$	$A_1, z(b)[TO]$
$y(xx)\bar{y}$	$A_1, z(a)[TO]+B_1$
$y(xz)\bar{y}$	$Ex(e)[TO]$
$y(zz)\bar{y}$	$A_1, z(b)[TO]$
$z(xx)\bar{z}$	$A_1, z(a)[LO]+B_1$
$z(xy)\bar{z}$	B_2
$z(yy)\bar{z}$	$A_1, z(a)[LO]+B_1$

4.2. táblázat. KLN Raman rezgési módusai visszaszórási geometriában.

4.4. FTIR mérések

4.4.1. OH^- ionok beépülése a kristályba, O-H rezgések

Az OH^- ionok általában már növesztés során beépülnek a kristályba, amikor a magas hőmérsékletű oldat-olvadékból kihúzott kristályok érintkeznek a levegővel. Ezek az OH^- ionok a kristályban elfoglalt helyük szerint többféle módon épülhetnek be a kristálysírkba. Mint a szennyezők általában, elfoglalhatnak intersticiális (rácsközi) vagy szubsztitúciós (helyettesítéses) helyeket. Az utóbbi eset nagyon gyakori az oxidkristályokban, amikor a kristályba bediffundáló proton a rácsban jelen lévő oxigénnel OH^- iont alkot. Ebben az esetben az OH^- ion általában úgy helyezkedik el a kristályban, hogy az O-H kötés egy szomszédos oxigén ion irányába mutat.

A kristályba beépült OH^- ionok koncentrációja az infravörös abszorpció sáv alatti területből megbecsülhető. Az OH^- ionok száma köbcentiméterenként

$$c_{OH} \approx \frac{A_t}{F \ln 10}, \quad (4.17)$$

ahol A_t a hullámszám függvényében mért abszorpció sáv alatti terület, F az egy OH^- -ra jutó oszcillátorerősség. Az OH^- ionok nyújtási módusának oszcillátor-

erősségére különböző oxidkristályokban 10^{-16} – 10^{-17} cm közötti értékeket kaptak [69, 70]. Infravörös abszorpciós méréssel általában 10^{15} – 10^{19} cm⁻³ koncentrációban mutatható ki OH⁻ ion. Oxidkristályokba növesztés során rendszerint 10^{17} – 10^{19} cm⁻³ mennyiségben épülnek be OH⁻ ionok a kristályrácsba [70].

Az OH⁻ ion harmonikus rezgéseit harmonikus oszcillátorhoz szokás hasonlítani, melynek egyszerű kvantummechanikai modelljéből azt kapjuk, hogy az energianívók értékei $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$. Egy abszorpció folyamán egyik energiaszintről egy másikra gerjesztjük a harmonikus oszcillátort, miközben elnyelődik egy olyan foton, amelynek energiája a két energiaszint különbségének felel meg.

A kristályrácsba beépült OH⁻ ionok rezgési módusainak mindegyike dipólmomentum változással jár, ezért azok jellegzetes sávjai az infravörös abszorpciós spektrumban megfigyelhetők. Az OH⁻ ionok nyújtási módusainak sávjai általában a 3200–3700 cm⁻¹ hullám-szám tartományban figyelhetők meg.

4.4.2. Mérési módszer

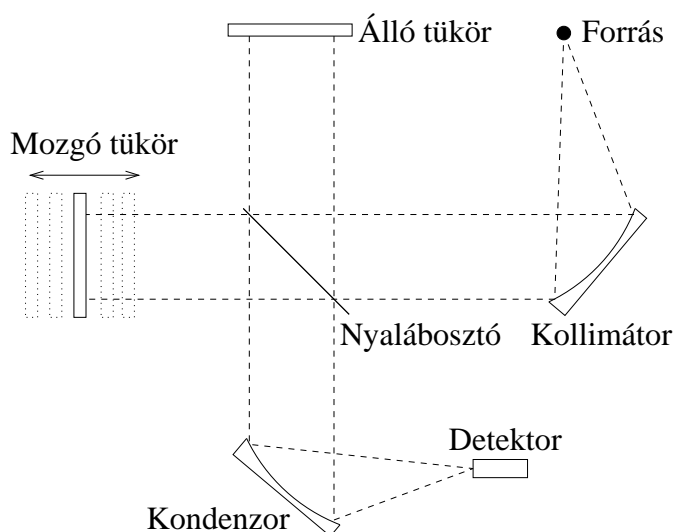
Az infravörös abszorpciós spektrumokat egy BRUKER IFS 66/v típusú Fourier transzformációs spektrofotométerrel mértem. A Fourier transzformációs technika érzékeny és gyors módszer az abszorpciós spektrumok felvételére. A műszer működésének alapja egy Michelson-féle interferométer (4.4 ábra).

A mért jel intenzitása az interferométer két karjának hosszkülönbségétől, azaz a mozgó tükör pillanatnyi helyétől függ, amely monokromatikus fénynyaláb esetén a következő formulával adható meg:

$$I(x) = 0.5P(\lambda) \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \right)$$

ahol $I(x)$ a detektorban mérhető intenzitás a mozgó tükör helyzetének függvényében, $P(\lambda)$ pedig az adott hullámhosszon a fényforrás intenzitása.

Több hullámhosszt tartalmazó fény esetén a detektoron kialakuló intenzitást a frekvenciákra történő integrálással kapjuk meg. A mozgó tükör helyének függvényében felvett inten-



4.4. ábra. A Fourier transzformációs infravörös spektrofotométer működési vázlata.

zítéloszlást nevezzük interferogramnak:

$$I(x) = A \int_0^{\infty} P(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu$$

ahol $\nu = \frac{1}{\lambda}$ a hullámszámot jelöli, A pedig egy konstans. Az interferogram tehát a fényforrás emissziós spektrumának Fourier transzformáltja. $P(\nu)$ -t a mért interferogramból inverz Fourier transzformációval számolhatjuk ki.

$$P(\nu) = B \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx$$

ahol B egy másik állandó. Mindkét Fourier transzformációs képlet elméleti esetre vonatkozik (végtelenül finom felbontású helyfüggésre és végtelen hosszú tükörúthosszra). A valóságban diszkrét Fourier transzformációt végzünk el véges határok között, a műszer véges méréshatára és felbontása miatt. Amennyiben mintát helyezünk a fénysugár útjába a detektor elé, akkor az inverz Fourier transzformáció után a fényforrás emissziós spektrumának és a minta áteresztőképességének szorzatát kapjuk eredményül. A minta áteresztőképessége és abból az abszorpciója a fényforrás előzőleg megmért spektrumával történő osztással számolható ki.

A BRUKER készülékben egy vízhűtéses SiC fényforrás található. Mérés közben a levegő nedvességtartalmának állandó értéken tartása egy rotációs szivattyú segítségével történik,

amellyel 1-2 mbar nagyságú vákuum hozható létre. Az általam használt BRUKER IFS 66/v típusú spektrofotométer maximális felbontása 0.1 cm^{-1} .

A minták alacsony illetve magas hőmérsékleten mért spektrumaiból további információkat lehet kapni a hibaszerkezetekről, OH^- környezetekről és a protonok kinetikájáról. Ilyen spektrumokat hélium gázzal hűtött kriosztát segítségével tudunk felvenni. A kriosztát által megengedett méréstartomány 8 - 450 K, a hőmérséklet mérésnek pontossága $\pm 0.1 \text{ K}$.

5. fejezet

Eredmények

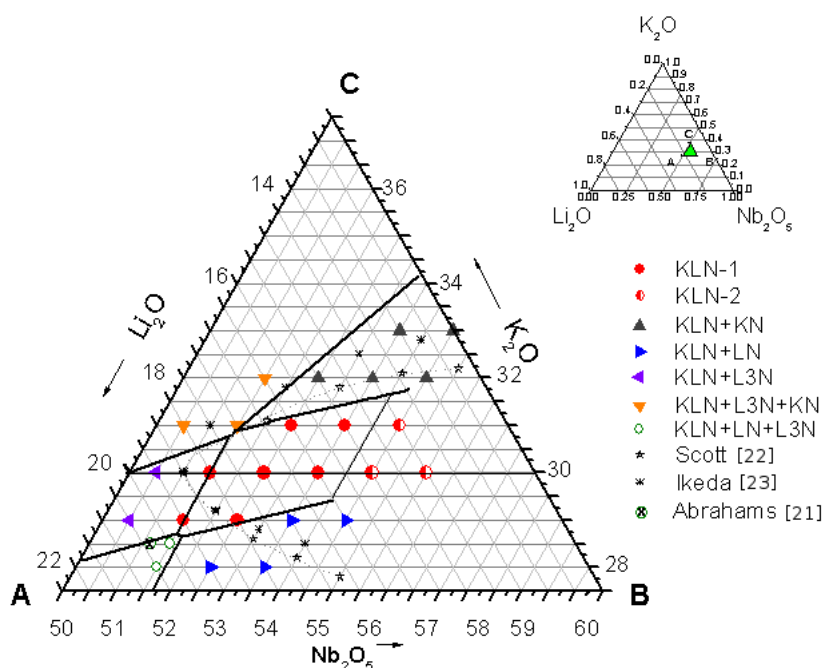
5.1. A kálium-lítium-niobát kristály létezési tartományának meghatározása a fázisdiagramban

A kálium-lítium-niobát kristály felhasználási lehetőségei nagy mértékben függnék a kristály összetételétől, hibaszerkezetétől, amely szoros kapcsolatban áll a KLN kristály létezési tartományával. Ezért vizsgálataim során megpróbáltam a ferroelektromos KLN-1 fázis határait minél pontosabban feltérképezni.

A KLN egyfázis határainak tanulmányozásához szilárd fázisú reakcióval KLN pormintákat állítottunk elő, olyan összetételben, amelyek a korábbi irodalmi adatok alapján [22, 23] meghatározott egyfázisú tartomány környezetében helyezkednek el a fázisdiagramban. Ezen a pormintákon röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk, amelyek alapján a pormintákban megtalálható fázisokat sikerült beazonosítani. Dielektromos méréseket is végeztem a mintákon a KLN-1 és KLN-2 fázisok kimutatására, a megállapított fázisok ellenőrzésére.

A KLN porminták röntgendiffrakciós és dielektromos vizsgálatának értékeléséből kapott eredményeket az 5.1 ábra mutatja. A 30 mol%-os K_2O izoplet mentén a ferroelektromos KLN-1 fázis határai körülbelül 51.5-53 mol% Nb_2O_5 tartalmat engednek meg. Ez egyezik a [72] irodalomban közölt eredményekkel. A 29 és 31 mol%-os K_2O izoplet mentén szintén azonosítottuk a KLN-1 egyfázis határokat. A ferroelektromos KLN-1 fázistartomány végét ér az 53.5 és 54 mol%-os Nb_2O_5 izopletek között. 54.5 mol% Nb_2O_5 koncentráció

fölött nem ferroelektromos, KLN-2 fázist azonosítottunk. A KLN-1 egyfázisú tartományban mindenütt Li_2O -ban szegény a minták összetétele. Az egyfázisúnak azonosított KLN kerámiaminták összetételét és a dielektromos mérésekből kapott Curie-hőmérsékleteket a A.1 táblázat tartalmazza.



5.1. ábra. A volfrám-bronz szerkezetű KLN egyfázisú szilárd oldat határai szoba hőmérsékleten, és az azonosított fázisok a fázisdiagramban. A jobb felső kicsi ábra mutatja a vizsgált ABC tartomány elhelyezkedését a K_2O - Li_2O - Nb_2O_5 ternér rendszerben.

Korábbi vizsgálatok során Scott [22] és Ikeda [23] szélesebb határokat találtak a KLN-1 szilárd egyfázisú tartomány behatárolásánál, amelyek az 5.1 ábrán szintén láthatók. A 30 mol%-os K_2O izoplet fölött az eredményeink közel állnak ezekhez a határokhoz, de kicsit magasabb nióbbium koncentrációjú fázishatárt mutatnak. A 30 mol%-os K_2O izoplet alatt a korábban közölt irodalmi eredményekkel [22, 23] ellentétben a KLN-1 létezési tartományát a 20 mol%-os Li_2O izoplet határolja, a Nb_2O_5 tartalom ~ 51.0 - 51.5 és ~ 52.5 - 53.0 mol% között változhat. Az Abrahams által vizsgált minta, melynek összetétele 28.5 mol% K_2O , 20.35 mol% Li_2O , 51.15 mol% Nb_2O_5 volt, a termodinamikailag stabil egyfázisú tartomány sarká-

ban helyezkedik el [17]. Az általunk vizsgált pasztillák Curie-hőmérsékleteit (A.1 táblázat) összehasonlítva az ő mintájának Curie-hőmérsékletével ($T_c=340\text{ °C}$), az eredmény sokkal magasabb Nb_2O_5 (és alacsonyabb Li_2O) tartalomra utal Abrahams mintája esetén ([22] alapján a KLN kristály nióbbium tartalma növekszik a Curie-hőmérséklet csökkenésével).

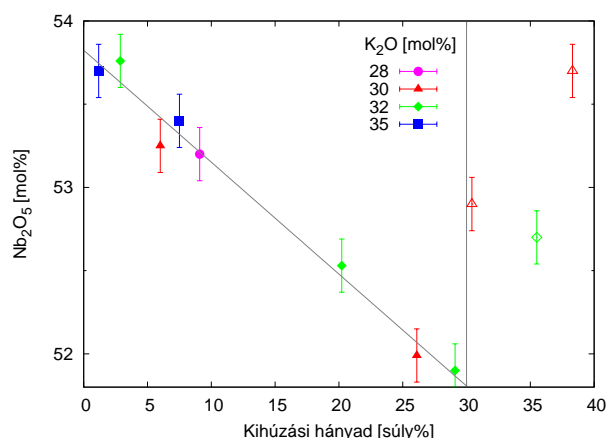
A KLN-1 szilárd fázis létezési tartományát így szűkebb határok között azonosítottuk, mint ahogy korábban az irodalomban leírták. Végig a KLN-1 fázis szilárd oldat határain belül a Nb_2O_5 koncentráció 50 mol% feletti, a Li_2O koncentráció 20 mol% alatti értéket vesz fel, és a $[\text{Nb}_2\text{O}_5]/[\text{K}_2\text{O}]$ arány magasabb, mint 5/3.

5.2. Összetétel függés a kálium-lítium-niobát kristályban

5.2.1. Kémiai analitikai vizsgálatok KLN kristályokon

A kálium-lítium-niobát kristályok összetétele folyamatosan változik a növesztés során, így a három kation (kálium, lítium és nióbbium) aránya más és más a kristály különböző részeiből kivágott minták esetén. A kristályminták összetételének ismerete fontos a kristályok felhasználása szempontjából. Az összetétel tanulmányozásánál elsőként a kémiai analitikai mérések eredményeit vizsgáltuk.

A Kristályfizikai osztály vegyész munkatársai atomabszorpciós kémiai analitikai vizsgálatokat végeztek különböző összetételű KLN kristályok bizonyos részeiből vágott kristálymintákon. Az analitikai eredmények nem mutatják kellő pontossággal a kristályok kálium és lítium tartalmát, de a módszer igen érzékeny a nióbbium tartalomra, a nióbbium koncentráció ± 0.2 mol% pontossággal határozható meg kémiai analitikai módszerekkel. Azon kristályminták számát, amelyeken az analitikai vizsgálatokat elvégezték, a kristályok olvadási összetételével, a minták kihúzási hányadával és az analitikából meghatározott nióbbium tartalmával együtt a A.2 táblázat tartalmazza. Ezen kémiai analitikai eredmények alapján megállapítható, hogy a kristályminták nióbbium tartalma és a kihúzási hányad között lineáris összefüggés van, a kiindulási K_2O tartalomtól függetlenül, amely összefüggés az 5.2 ábrán látható. Így a kihúzási hányad folyamatosan növekszik a kristály tetejétől az alja felé haladva.



5.2. ábra. Kálium-lítium-niobát kristályok kihúzási hányada és Nb₂O₅ koncentrációja közötti kalibráció.

Az 5.2 ábrán 46.6 mol% Nb₂O₅ koncentrációjú olvadékból növesztett, különböző K/Li aránnyal rendelkező kristályok Nb₂O₅ tartalmát ábrázoltam a kihúzási hányad függvényében. A Nb₂O₅ tartalom monoton csökkenése tapasztalható a kihúzási hányad növelésével, egészen 30 súly% kihúzási hányadig. A 30 súly%-nál magasabb kihúzási hányaddal rendelkező minták eredményei nem elfogadhatók, mert ebben a tartományban röntgendiffrakciós mérésekkel már egyéb, a ferroelektromos KLN fázistól eltérő fázisokat is kimutattak (pl. KNbO₃, Li₃NbO₄). Analitikai mérésekből megállapítható tehát, hogy a KLN kristályok Nb₂O₅ koncentrációja a növesztés során a kristály tetejétől az alja felé folyamatosan csökken.

A kálium-lítium-niobát kristályok kálium és lítium tartalmának meghatározásához, illetve azzal a céllal, hogy a kristály összetétele roncsolásmentes módszerekkel meghatározható legyen, dielektromos mérések, valamint UV, Raman és infravörös spektroszkópiai módszerek érzékenységét is megvizsgáltam.

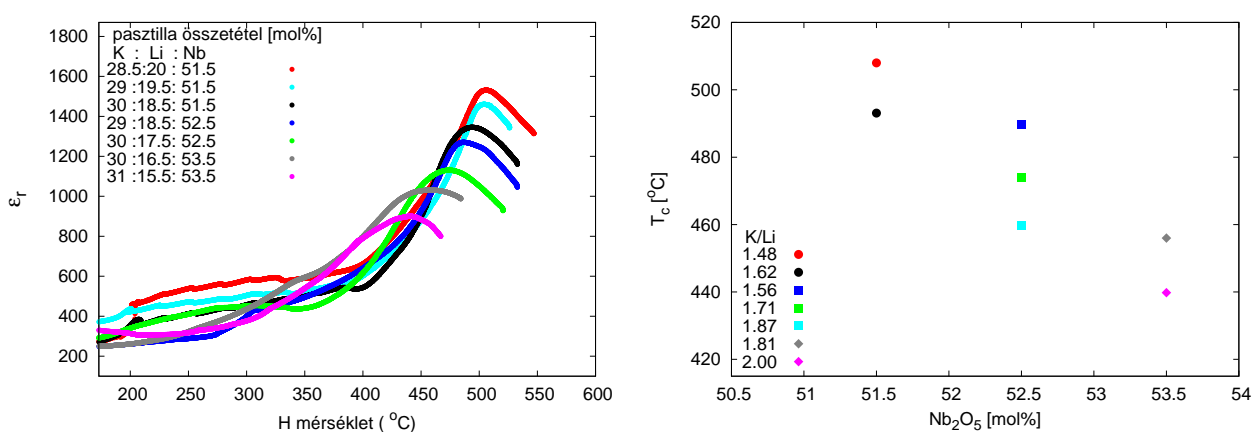
5.2.2. Kálium-lítium-niobát porminták és kristályminták dielektromos állandó mérésének eredményei

A kálium-lítium-niobát kristály összetételének vizsgálata során a kristályok Curie-hőmérsékletét ismert összetételű kerámia minták Curie-hőmérsékletével hasonlítottam

össze.

A különböző összetételű porból készített KLN pasztillákon végzett dielektromos mérések eredményeit az A.1 táblázatban gyűjtöttem össze. A táblázatban azok a porminták szerepelnek, amelyek a KLN létezési tartományának meghatározásánál az egyfázisú (KLN) tartományba estek. A táblázatban a porminták összetétele mellett a kapott T_c -ket és K/Li arányokat is feltüntettem. A különböző összetételű, egyfázisú KLN porminták készítése nehéz, mert kicsi az a tartomány, ahol a KLN-1 egyfázis kialakul. Nem egyfázisú mintákon is végeztem dielektromos méréseket, de az ezekre a mintákra vonatkozó T_c értékek a KLN összetételének vizsgálatára nem használhatók fel, ezért az A.1 táblázatban nem is szerepelnek.

A kálium-lítium-niobát kerámia mintákon végzett dielektromos mérések eredményeit az 5.3 ábrán foglaltam össze. A bal oldali ábra a kerámia minták dielektromos állandójának hőmérsékletfüggését mutatja, a görbék anomáliájából megállapítható a minták Curie-hőmérséklete. A jobb oldalon található ábrán a kerámia minták Curie-hőmérsékleteit ábrázoltam a Nb_2O_5 tartalom függvényében, megjelenítve a mintákhoz tartozó K/Li arányokat is. Látható, hogy a T_c nagy mértékben csökken növekvő nióbbium koncentráció mellett. Konstans nióbbium koncentrációnál a T_c kis mértékben csökken a növekvő K/Li aránnyal ([22]-vel megegyezően).



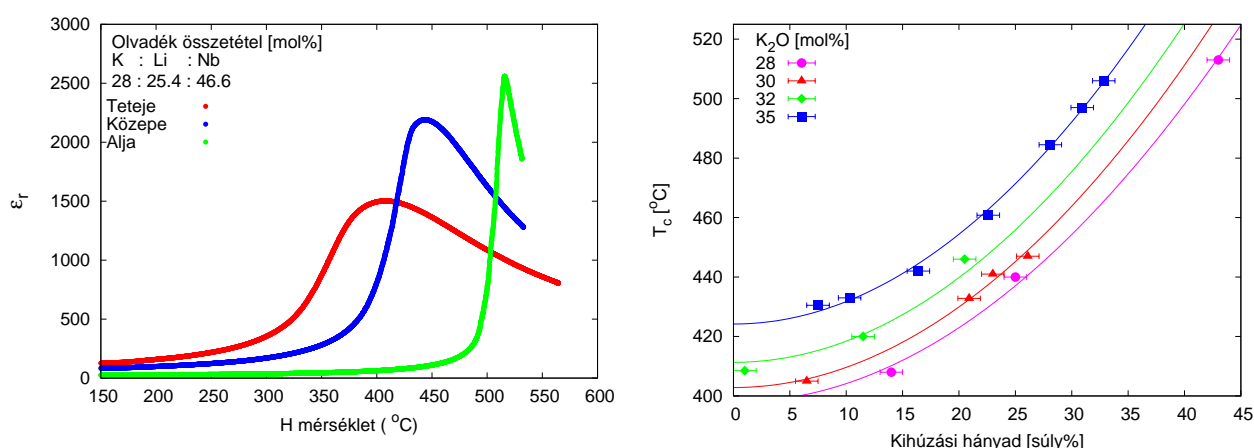
5.3. ábra. Kálium-lítium-niobát kerámia minták dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése 100 kHz-es frekvencián mérve és a kapott Curie-hőmérsékletek a nióbbium tartalom függvényében

Kálium-lítium-niobát kristályokon is végeztem dielektromos méréseket ([001]-es orientációjú mintákon), azért, hogy a kristályok Curie- hőmérsékletét össze tudjam hasonlítani a pormintákból készített pasztillák T_c -jével. A különböző összetételű olvadékból kihúzott kristályminták kihúzási hányadait és a minták dielektromos méréseiből megállapított Curie-hőmérsékleteket az A.3 táblázat tartalmazza. Először 46.6 mol% Nb_2O_5 tartalmú olvadékból növesztett kristályokat vizsgáltam (az olvadékban $[K_2O] = 28-35$ mol%, $[Li_2O] = 18.4-25.4$ mol% volt), mert a KLN fázisdiagramjából az derült ki, hogy ezen izoplet mentén ferroelektromos (KLN-1) fázisú kristály húzható ki az olvadékból [68]. Ez látható a 2.9 ábrán.

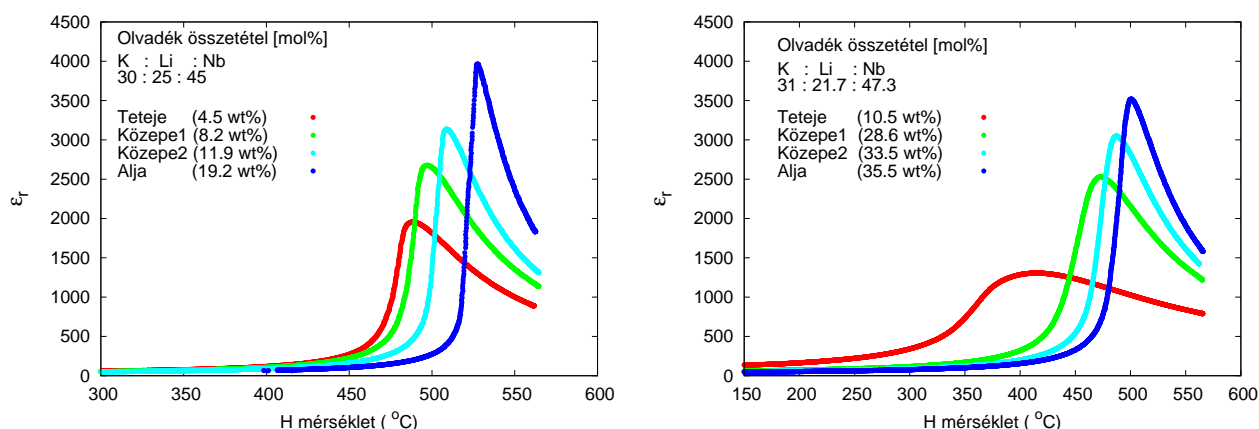
A dielektromos mérések eredményei azt mutatták, hogy a KLN kristályok Curie-hőmérséklete növekszik a kristályok tetejétől az alja felé. Ez figyelhető meg az 5.4 ábrán, ahol a bal oldalon egy kristály különböző részeiből kivágott minták dielektromos állandójának hőmérsékletfüggéséből látszik ez a tendencia (a kristály olvadék összetétele: 28 mol% K_2O , 25.4 mol% Li_2O , 46.6 mol% Nb_2O_5). Az 5.4 ábra jobb oldalán különböző K/Li arányú olvadékból növesztett kristályminták Curie-hőmérséklet értékei láthatók a minták kihúzási hányadainak függvényében. A kihúzási hányad növelésével növekszik a minták Curie-hőmérséklete, és szétválnak a különböző K/Li arányú olvadékból növesztett kristályokhoz tartozó minták T_c értékei.

A 46.6 mol% nióbbium koncentrációjú olvadékból kihúzott kristályminták vizsgálata után ettől eltérő nióbbium tartalmú olvadékból ($[Nb_2O_5] = 45, 47.3, 48$ mol%) növesztett kristályok Curie-hőmérsékleteit is mértem, ezeket az eredményeket szintén tartalmazza az A.3 táblázat. Minden esetben a 46.6 mol% Nb_2O_5 -ot tartalmazó olvadékból kihúzott kristályoknál tapasztalthoz hasonló eredményt kaptam, ahogy a 5.5 ábra is mutatja. Tehát a kristályminták Curie-hőmérséklete növekszik a kihúzási hányad növelésével, vagyis a kristályok tetejétől az alja felé haladva.

Összehasonlítva a KLN porminták és kristályminták dielektromos méréseit, látható, hogy a kristályok nióbbium tartalma csökken a kristály tetejétől az alja felé, hiszen a kristályok Curie-hőmérséklete növekszik a kristály tetejétől az alja felé, a porminták T_c -je pedig növekszik a nióbbium tartalom csökkenésével. Ugyan a Curie-hőmérsékletet kis mértékben a K/Li arány is befolyásolja, de olyan nagy mértékű hőmérsékletváltozást nem okoz, mint ami a



5.4. ábra. 28 mol% K_2O , 25.4 mol% Li_2O , 46.6 mol% Nb_2O_5 olvadék összetételű kálium-lítium-niobát kristályminták dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése 100 kHz-en mérve (bal oldalon) és különböző K/Li arányú (K_2O : 28-35 mol%, Li_2O : 18.4-25.4 mol%, Nb_2O_5 =46.6 mol%) olvadékból növesztett KLN kristályok dielektromos méréseiből kapott Curie-hőmérsékletek a kihúzási hányad függvényében.

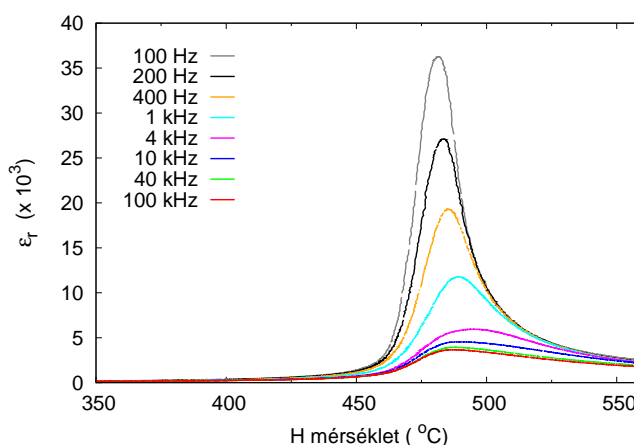


5.5. ábra. 30 mol% K_2O , 25 mol% Li_2O , 45 mol% Nb_2O_5 olvadék összetételű (bal oldalon) és 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O , 43.3 mol% Nb_2O_5 olvadék összetételű (jobb oldalon) kálium-lítium-niobát kristályminták dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése (100 kHz-en). Az ábrán szerepelnek a kristályok egyes részeiből kivágott mintákhoz tartozó kihúzási hányad értékek is.

kristályok teteje és alja közötti Curie-hőmérséklet értékekben tapasztalható. A KLN létezési tartományát figyelve látszik, hogy konstans nióbium tartalom esetén a K/Li arány csak kis mértékben változhat, és a Curie-hőmérséklet változása is kis mértékű (≈ 20 -25 °C), míg a ki-

húzási hányad növelésével kb. 100 °C-os változás is bekövetkezhet a Curie-hőmérséklet értékekben (saját mérések és [22] is ezt mutatják). Tehát a dielektromos mérések alapján az analitikai mérésekkel összhangban megállapítható, hogy a KLN kristályok Curie-hőmérséklete növekszik a nióbbium tartalom csökkenésével, a kristályok nióbbium koncentrációja csökken a kihúzási hányad növelésével, a kristály tetejétől az alja felé haladva.

Megfigyelhető az is, hogy kristályok aljából vágott, kisebb nióbbium tartalmú minták dielektromos viselkedése közelít a közönséges ferroelektromos anyagoknál tapasztaltnak, míg a kristály tetejéből vágott, nagyobb nióbbium tartalmú minták dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése széles csúcsot mutat, a fázisátalakulás diffúz, ami a relaxorokra jellemző (5.4 ábra bal oldal és 5.5 ábra jobb oldal). A nióbbium koncentráció növekedésével a KLN kristályok fázisátalakulása egyre diffúzabb.



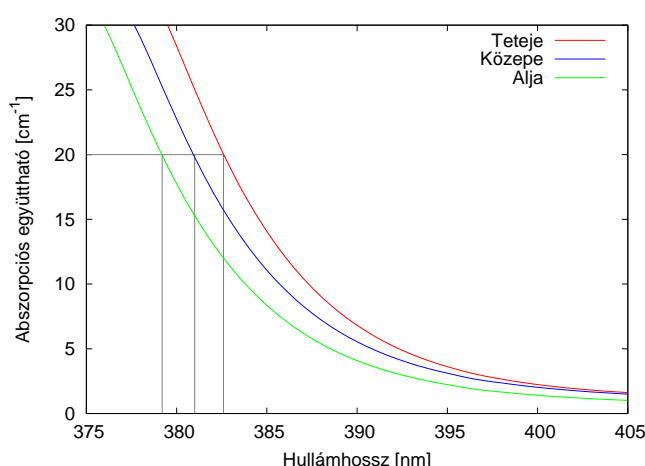
5.6. ábra. 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O , 47.3 mol% Nb_2O_5 összetételű olvadékból növesztett, kb. 32 súly% kihúzási hányad értékű kálium-lítium-niobát kristályminta dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése különböző frekvenciákon.

A KLN kristályok relaxor természetének ellenőrzésére néhány kristálymintán megvizsgáltam a fázisátalakulás frekvenciafüggését. Az 5.6 ábra egy 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O , 47.3 mol% Nb_2O_5 összetételű olvadékból készített kristályminta dielektromos állandójának hőmérsékletfüggését mutatja különböző frekvenciákon. A mintát a kristályból kb. 32 súly% kihúzási hányad értéknél vágta ki. Az ábrán látható, hogy a fázisátalakulás valóban erős frekvenciafüggést mutat, a frekvencia növelésével a dielektromos állandó csökken,

a Curie-hőmérséklet pedig magasabb hőmérséklet értékek irányába tolódik. A 40 kHz-en és 100 kHz-en végzett mérések eredményei között már nincs jelentős különbség, 100 kHz-es frekvenciánál már nem változik jelentősen a dielektromos állandó hőmérsékletfüggése. Ez indokolja, hogy a dielektromos méréseket 100 kHz-en végeztem.

5.2.3. KLN kristályokon végzett UV abszorpciós mérések eredményei

A KLN kristályok sztöchiometriájának további vizsgálatához különböző összetételű kálium-lítium-niobát kristályok UV spektrumát mértem. A minták (001)-es orientációjúak voltak. Az UV mérések eredményeit szintén az A.3 táblázat tartalmazza, a táblázatban látható a kristályminták száma és összetétele, a mintához tartozó kihúzási hányad, Curie-hőmérséklet, és az UV abszorpciós él helye. Az abszorpciós él helyét minden esetben úgy határoztam meg, hogy (4.14) szerint korrigáltam az abszorpciós együtthatót, és leolvastam azt a hullámhosszt, ahol ez a korrigált érték elérte a 20 cm^{-1} -et. A kristályok sztöchiometriájának ultraibolya spektroszkópia segítségével történő vizsgálatához is először a $[\text{K}_2\text{O}] = 28\text{-}35 \text{ mol\%}$, $[\text{Li}_2\text{O}] = 18.4\text{-}25.4 \text{ mol\%}$, $[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 46.6 \text{ mol\%}$ összetételű olvadékokból növesztett KLN kristályokat használtam. (Később a dielektromos mérésekhez hasonlóan 45, 47.3, 48 mol% Nb_2O_5 tartalmú olvadékból kihúzott kristályok UV élét is mértem). Először a $\langle 001 \rangle$ irányban növesztett KLN kristályok mérési eredményeit mutatom be.



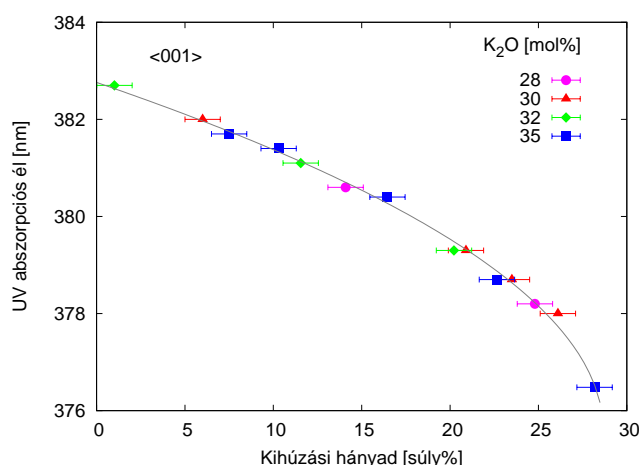
5.7. ábra. K:Li:Nb=32:21.4:46.6 olvadékösszetételű kristályminták UV abszorpciós élei.

Az 5.7 ábra a K:Li:Nb=32:21.4:46.6 összetételű olvadékból növesztett KLN kristályok

UV abszorpciós éleit mutatja (a kristály tetejéből, közepéből és aljából vett mintákon). A leolvasott UV élek helyét berajzoltam a hullámhossz skálán. Megfigyelhető az abszorpciós élek eltolódása alacsonyabb hullámhosszak felé a kristály tetejétől az alja felé haladva, azaz ahogy a kihúzási hányad növekszik. Az összes általam vizsgált (A.3 táblázatban szereplő) KLN kristálynál ugyanez a tendencia figyelhető meg az UV él változásában.

A KLN kristályokon végrehajtott UV mérések kiértékelése alapján azt tapasztaltam, hogy az UV abszorpciós él a KLN kristályban (ferroelektromos KLN-1-ben) 385 - 370 nm hullámhossztartományban változik, és nem függ az olvadék K/Li arányától, csak a kristály kihúzási hányadától (5.8 ábra). A kihúzási hányad növelésével, a kristály tetejétől az alja felé haladva a kristály Nb₂O₅ tartalma csökken (ezt mutatták a dielektromos és analitikai mérések eredményei), az abszorpciós él helye pedig alacsonyabb hullámhosszak felé tolódik. Ez az eltolódás jelzi azon nióbbiumok mennyiségének csökkenését, amelyek nem a saját helyükre épültek be a kristályrácsban, ami jól egyezik azzal, hogy a sztöchiometrikus összetételhez közelebb álló kristályok UV éle alacsonyabb hullámhosszaknál figyelhető meg ([30]-nak megfelelően). A nióbbium megoszlási hányadosa 1-nél nagyobb (egy elem megoszlási hányadosa az elem kristályban lévő koncentrációjának és az olvadékban lévő koncentrációjának a hányadosa), ez azt jelenti, hogy több nióbbium épül be a kristályba, mint amennyi a nióbbium helyek száma a kristályrácsban. A kristály tetejében azért van több "hibás" helyen lévő nióbbium, mert a nióbbiumok beépülnek lítium helyekre is ([22]-ban közölt röntgendiffrakciós vizsgálat alapján), így a kezdetben nagyobb mennyiségű nióbbiumot tartalmazó olvadékból több Nb kerül a kristályba, mint amennyire a sztöchiometriából adódóan szükség lenne. A kristály alja közelében már kevés a nióbbium az olvadékban, ebből a kristályba is kevesebb tud beépülni.

Az 5.8 ábrán 28, 30, 32, 35 mol% K₂O, ennek megfelelően 25.4, 23.4, 21.4, 18.4 mol% Li₂O és 46.6 mol% Nb₂O₅ koncentrációjú olvadékból növesztett KLN kristályok UV abszorpciós éle látható. Az ábrán csak a K₂O koncentráció értékeket tüntettem fel a könnyebb átláthatóság érdekében. A KLN kristályokban a K₂O tartalom változtatása (azaz a K/Li arány változtatása) során mért abszorpciós élek egy görbére illeszkednek. Azaz az UV abszorpciós él csak a nióbbium koncentrációtól függ, kalibrációt lehet készíteni a kristály UV

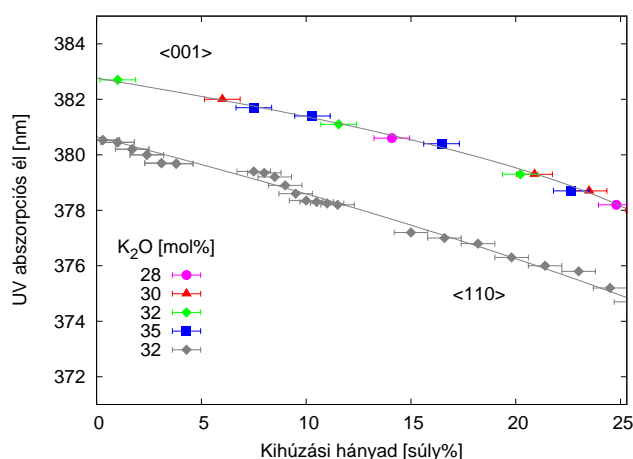


5.8. ábra. Különböző K_2O tartalmú olvadékból kihúzott, $\langle 001 \rangle$ irányban növesztett KLN kristályok UV abszorpció éljei a kihúzási hányad függvényében ($[Nb_2O_5] = 46.6 \text{ mol\%}$ az olvadékban minden esetben).

éle és nióbbium tartalma között.

$\langle 110 \rangle$ irányban növesztett kristályokon végzett UV spektroszkópiai vizsgálatok azonban megmutatták, hogy nem mindegy, milyen irányban növesztett kristályokon végezzük a vizsgálatokat, ugyanis a Nb_2O_5 megoszlási hányadosa függ a kristálynövesztés irányától. Pontosabban a $\langle 001 \rangle$ illetve $\langle 100 \rangle$ irányokban növesztett kristályokban a Nb_2O_5 megoszlási hányadosa nem tér el egymástól, azonban az $\langle 110 \rangle$ irányban növesztett kristályokban a Nb_2O_5 megoszlási hányadosa különbözik a $\langle 001 \rangle$ -es és $\langle 100 \rangle$ -ás növesztésű kristályokban tapasztalttól. Az 5.9 ábrán $\langle 001 \rangle$ irányban növesztett, valamint $\langle 110 \rangle$ irányban növesztett KLN kristályok UV abszorpció éljeit ábrázoltam a kihúzási hányad függvényében. A $\langle 001 \rangle$ irányban növesztett kristályok olvadék összetétele az előző vizsgálatokkal megegyezően: $[K_2O] = 28\text{-}35 \text{ mol\%}$, $[Li_2O] = 18.4\text{-}25.4 \text{ mol\%}$, $[Nb_2O_5] = 46.6 \text{ mol\%}$ volt, az $\langle 110 \rangle$ irányban kihúzott kristály olvadék összetétele: $[K_2O] = 32 \text{ mol\%}$, $[Li_2O] = 21.4 \text{ mol\%}$, $[Nb_2O_5] = 46.6 \text{ mol\%}$ volt. Az 5.9 ábrán látható, hogy az $\langle 110 \rangle$ irányban növesztett KLN kristályok UV élei alacsonyabb hullámhosszaknál jelennek meg a $\langle 001 \rangle$ -es növesztésűekhez képest. Ez magyarázható a Nb_2O_5 megoszlási hányadosának csökkenésével az $\langle 110 \rangle$ -ás növesztésű minták esetén. Hiszen láttuk, hogy az UV abszorpció él csak a kristály nióbbium tartalmától függ, a K/Li aránytól nem. Az $\langle 110 \rangle$ irányban kihúzott kristályokban a Nb_2O_5 megoszlási

hányadosa kisebb, mint a $\langle 001 \rangle$ irányban növesztett kristályokban, ezért kevesebb nióbbium épül be a kristályba ugyanolyan kihúzási hányadnál, ami az UV él hullámhosszának csökkenését eredményezi (kisebb nióbbium tartalmú minta UV éle alacsonyabb hullámhossz értéknél jelenik meg).

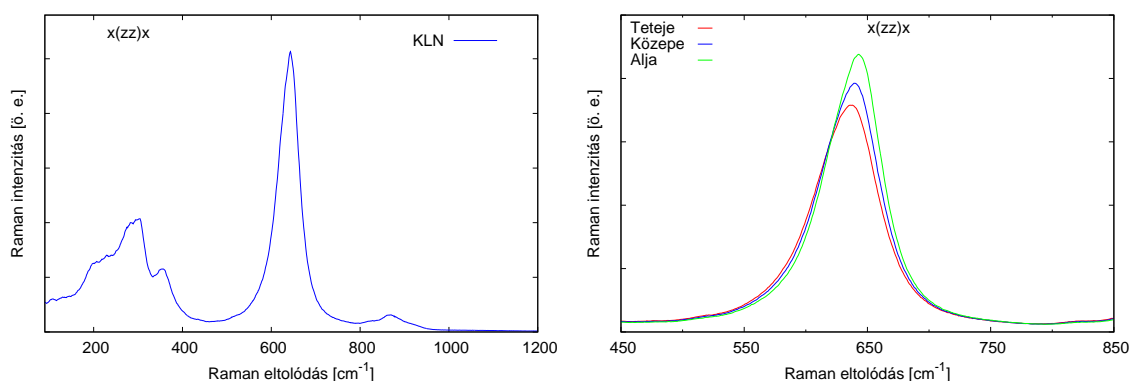


5.9. ábra. Különböző K_2O tartalmú olvadékból kihúzott, $\langle 001 \rangle$ irányban növesztett és $\langle 110 \rangle$ irányban növesztett KLN kristályok UV abszorpciós élei a kihúzási hányad függvényében ($[Nb_2O_5] = 46.6 \text{ mol\%}$ az olvadékban minden esetben).

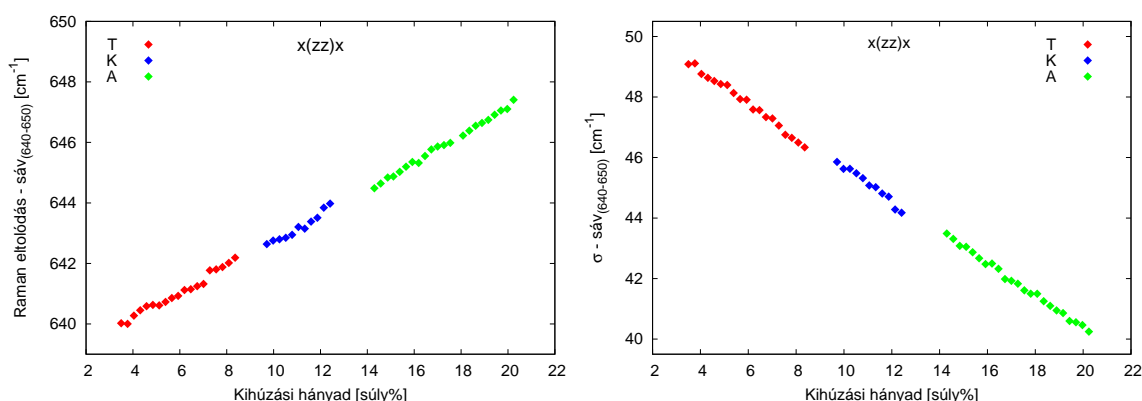
Ezek alapján, ha a KLN kristály kihúzási hányadának függvényében vizsgáljuk a kristály bizonyos tulajdonságait, akkor figyelembe kell vennünk a kristálynövesztés irányát is.

5.2.4. Raman eltolódás a kálium-lítium-niobát kristályban

A KLN kristályokat Raman spektroszkópia segítségével is vizsgáltam. A Raman spektroszkópiai mérések kiértékelése megmutatta, hogy a kálium-lítium-niobát kristály összetételének meghatározásához a Raman spektrum $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél található sávját érdemes vizsgálni $x(zz)x$ visszaszórási geometriában. Az 5.10 ábrán egy KLN kristályminta teljes Raman spektruma látható ($x(zz)x$ geometriában), valamint a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman sáv $K:Li:Nb=32:21.4:46.6$ összetételű olvadékból növesztett kristály aljából, közepéből, tetejéből vágott minták esetén. A $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman eltolódás a NbO_6 oktaéderek A_1 - ún. lélegző - módusa. Ennek a sávnak a pozíciója eltolódik a kristály tetejétől az alja felé a nagyobb hullámszámok irányába.



5.10. ábra. K:Li:Nb= 32:21.4:46.6 összetételű olvadékból növesztett kristály teljes Raman spektruma és a kristály különböző részéből vágott minták $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman módusának eltolódása.

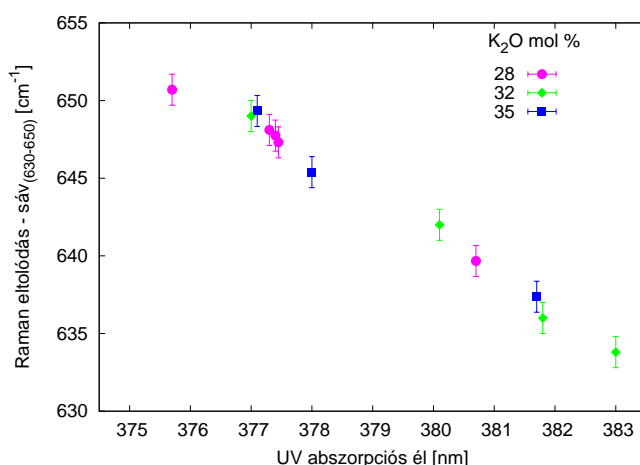


5.11. ábra. K:Li:Nb= 32:21.4:46.6 összetételű olvadékból növesztett kristály $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es A_1 módusának Raman eltolódása és félértékszélessége a kihúzási hányad függvényében. A „T”, „K” és „A” jelzések a kristály tetejéből, közepéből és aljából vágott mintákat jelölik.

A Raman méréseket az A.4 táblázatban feltüntetett KLN kristálmintákon végeztem. A $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman sávra Gauss függvényt illesztettem. A táblázatban szereplő Raman eltolódás és félértékszélesség értékeket az illesztett függvény paramétereiből kaptam. Az összes minta esetén azt tapasztaltam, hogy az 5.10 ábrán ábrázolthoz hasonlóan a magasabb nióbbium tartalmú kristálminták kisebb Raman eltolódást és nagyobb félértékszélességet eredményeznek. Ezt mutatja az 5.11 ábra is. Egy kristályon belül (K:Li:Nb=32:21.4:46.6 olvadék összetételű kristályban) végigmértem hosszirányban a növesztési tengely mentén a Raman eltolódásokat $x(zz)x$ geometriában, és azt tapasztaltam, hogy a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman

sáv eltolódása lineárisan változik és a félértékszélesség (σ) változása is lineáris a kristály tetejétől az alja felé haladva, ahogy az 5.11 ábrán látható, ahol a NbO_6 oktaéder rezgésekhez tartozó A_1 módus Raman eltolódását és félértékszélességét ábrázoltam a kihúzási hányad függvényében.

Az 5.12 ábrán a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es A_1 módus Raman eltolódása ($x(\text{zz})x$ visszaszórási geometriában) látható az UV abszorpció élek függvényében, különböző összetételű KLN kristályok esetén. Látható, hogy a pontok egy görbére illeszkednek a kristályok kiindulási K_2O tartalmától függetlenül, tehát ezen A_1 módus Raman eltolódása csak a kristályok Nb_2O_5 tartalmától függ. Ez feltehetően onnan ered, hogy a NbO_6 rezgéseket a környezetükben lévő rácshibák perturbálják. Ezek a hibák elsősorban a Li helyen lévő Nb-ok (ún. antisite nióbiu-mok, jel.: Nb_{Li}).



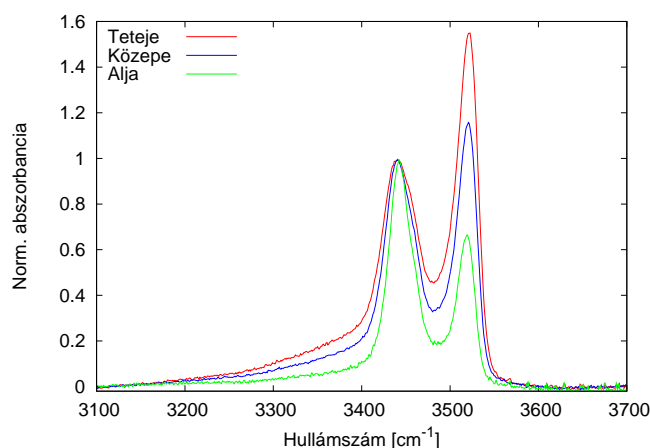
5.12. ábra. $[\text{K}_2\text{O}] = 28\text{-}35 \text{ mol}\%$, $[\text{Li}_2\text{O}] = 18.4\text{-}25.4 \text{ mol}\%$, $[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 46.6 \text{ mol}\%$ összetételű olvadékból növesztett KLN kristályok $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő A_1 módusának Raman eltolódása az UV abszorpció él függvényében.

Az 5.11 és 5.12 ábrákon bemutatott eredmények alapján kalibráció készíthető a NbO_6 oktaéder rezgések A_1 módusának Raman eltolódása vagy félértékszélessége és a kristály nióbbium tartalma között.

5.2.5. KLN kristályok vizsgálata infravörös abszorpciómérések segítségével

Kálium-lítium-niobát kristályok OH^- rezgéseikhez tartozó infravörös abszorpciós méréseket végeztem. A c tengely irányában polarizált fénnel történő megvilágításkor két abszorpciós sáv látható, 3440 cm^{-1} és 3520 cm^{-1} hullámszám értékeknél. Ezen két sáv intenzitásának aránya érzékenyen változik a kristály nióbium tartalmának függvényében. Ilyen OH^- rezgésektől származó abszorpciós sávok láthatók az 5.13 ábrán, ahol a sávok a bal oldali csúcsra normálva vannak ábrázolva. Az abszorpciós spektrumok a $\text{K:Li:Nb}=32:21.4:46.6$ összetételű olvadékból növesztett kristálytól származnak. Az infravörös mérésekhez $[100]$ -ás orientációjú mintákat használtam.

A KLN kristály összetételére vonatkozó infravörös spektroszkópiai mérések eredményeit az A.5 táblázat tartalmazza, melyben megtalálható a kristályminták száma, az olvadék összetétele, a minták kihúzási hányada, a 3440 cm^{-1} és 3520 cm^{-1} környékén található sávok intenzitása (I_{3440} és I_{3520}), a sávok intenzitásának az aránya. A sávok arányát úgy határoztam meg, hogy a 3440 cm^{-1} -es sáv intenzitását osztottam a 3520 cm^{-1} -es sáv intenzitásával.

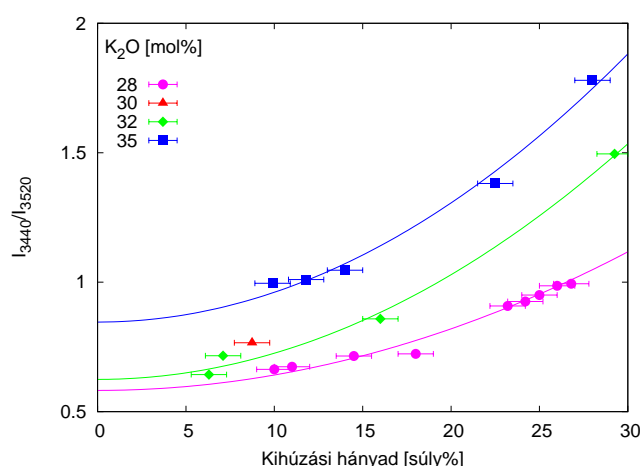


5.13. ábra. $\text{K:Li:Nb}=32:21.4:46.6$ összetételű olvadékból növesztett KLN kristályminták infravörös abszorpciós spektruma (c -tengely irányú polarizáció mellett), a bal oldali sávra normálva.

Az 5.13 ábráról jól látszik, hogy az infravörös abszorpciós sávok aránya (I_{3440}/I_{3520}) növekszik a kristály tetejétől az alja felé, azaz a 3520 cm^{-1} -es sáv relatív intenzitása csökken

a növesztési tengely mentén. Az antisite Nb-ok száma (Nb_{Li}), azaz a lítium helyeken lévő nióbbiumok száma is csökken a növekvő kihúzási hányaddal. Ezért feltehető, hogy a 3520 cm^{-1} -es sáv OH^- ionjai a Nb_{Li} hibákhoz köthetők.

Az infravörös abszorpciós spektrum érzékeny a kristály K_2O tartalmára is. A kihúzási hányad függvényében szétválnak a különböző K_2O tartalomhoz tartozó sávarányok, ez látható az 5.14 ábrán.

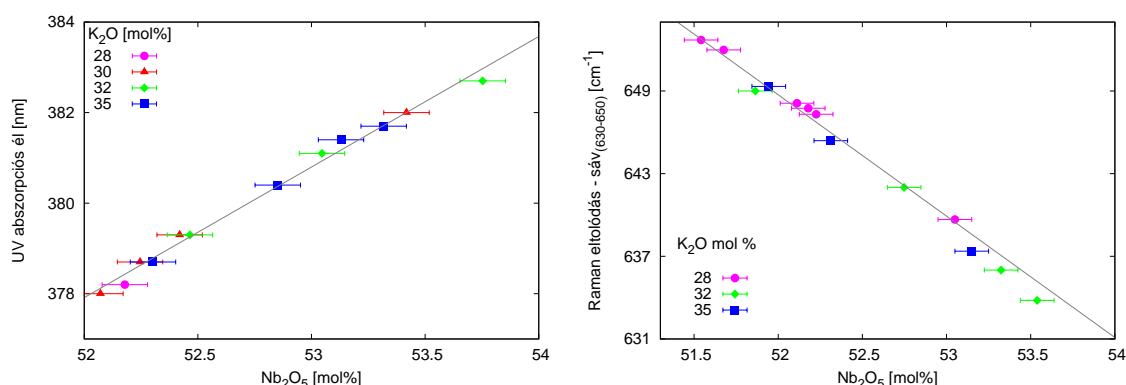


5.14. ábra. $[K_2O] = 28\text{--}35\text{ mol\%}$, $[Li_2O] = 18.4\text{--}25.4\text{ mol\%}$, $[Nb_2O_5] = 46.6\text{ mol\%}$ összetételű olvadékból növesztett KLN kristályok OH^- abszorpciós sávjainak intenzitásaránya (I_{3440}/I_{3520}) a kihúzási hányad függvényében.

5.2.6. A kálium-lítium-niobát kristály összetételének meghatározása

Az eddig tárgyalt mérési módszerek közül önmagában egyikkel sem tudjuk meghatározni a kálium-lítium-niobát kristály pontos összetételét (a három kation arányát), ezért a mérési módszerek együttes alkalmazhatóságát vizsgáltam az összetétel meghatározására.

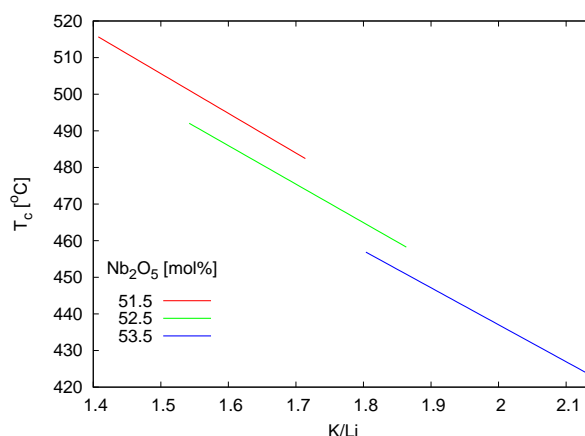
Az előző vizsgálatok eredményei megmutatták, hogy a kristályminta UV abszorpciós éle csak a minta nióbbium tartalmától függ. A kihúzási hányad és a nióbbium tartalom közötti összefüggést (5.2 ábra) felhasználva megadható az UV abszorpciós él és a Nb_2O_5 tartalom közötti megfeleltetés is, amely az 5.15 ábra bal oldalán látható. Hasonló eredmény adódott a KLN kristályok Raman spektrumának $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávja és a kristály nióbbium koncentrációja között is, ezt az összefüggést mutatja az 5.15 ábra jobb oldala.



5.15. ábra. Kálium-lítium-niobát kristályok UV éle és Nb₂O₅ tartalma valamint a $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman eltolódás és a kristály nióbium koncentrációja közötti összefüggések.

A kálium-lítium-niobát pasztillákon végzett dielektromos mérések eredményei mutatják, hogy a minta Curie-hőmérséklete a minta nióbium tartalmától és a K/Li arányától egyaránt függ. Az 5.3 ábra jobb oldalán feltüntetett mérési pontok alapján meghatároztam az egyes nióbium koncentrációkhoz hozzárendelhető K/Li arányokat. Az egyes K/Li arányok egy-egy egyenessel írhatók le, amelyekből megadható a Curie-hőmérséklet a K/Li arány függvényében bizonyos nióbium koncentrációk mellett. Ez látható az 5.16 ábrán. A KLN kristály létezési tartománya határt szab az egyes Nb₂O₅ tartalmakhoz tartozó K/Li arányoknak. Csak az ábrán feltüntetett határok közötti K/Li aránnyal rendelkező KLN kristályok léteznek a KLN egyfázis határain belül.

Összefoglalva: UV vagy Raman spektroszkópiai mérések eredményeiből megadható egy KLN kristályminta Nb₂O₅ koncentrációja, a dielektromos mérések T_c eredményéből megállapítható a kristály K/Li aránya, ezek után - mivel $[\text{K}_2\text{O}] + [\text{Li}_2\text{O}] + [\text{Nb}_2\text{O}_5] = 100$ - a kálium-lítium-niobát kristály összetétele roncsolásmentes módszerekkel meghatározható.



5.16. ábra. A kálium-lítium-niobát Curie-hőmérséklete a K/Li arány függvényében különböző nióbbium koncentrációk mellett.

5.3. A KLN kristály hibaszerkezete

5.3.1. Alkáli kation vakancia képződési modell

A kálium-lítium-niobát kristály hibaszerkezete nagy mértékben befolyásolja a kristály alkalmazási lehetőségeit. Ezért a KLN kristály létezési tartományának azonosítása és összetétel-függésének vizsgálata után célom volt egy hibaszerkezeti modell felállítása, amelynek segítségével megbecsülhető a KLN kristályok hibakoncentrációja.

A KLN-1 kristály oxigén oktaéderes ferroelektromos anyag, NbO_6 oktaéderek a fő építő csoportjai, szerkezetét a 2.7 ábra mutatja és az $(\text{A1})_2(\text{A2})_4\text{C}_4(\text{B1})_2(\text{B2})_8\text{O}_{30}$ formulával írható le. A lítium atomok környezete ebben a szerkezetben nagyon hasonló a LiNbO_3 kristályban található Li atomok környezetéhez [31]. Abrahams szerkezeti modelljében az oxigén és a nióbbium alrács teljesen betöltött, az A1 és A2 helyek elsődlegesen kálium, a C helyek pedig lítium atomokat tartalmaznak. A többlet Nb atomok Li helyekre épülnek be, az így keletkező többlet Li-ok pedig A1 vagy A2 helyeket foglalnak el [17]. A lítium helyeken lévő nióbbium atomok - Nb_{Li} - töltéskompenzációja feltételezhetően vagy csapdázott elektronokkal valósul meg vagy a nióbbium helyek nincsenek teljesen betöltve, ami ellentmond az említett teljesen betöltött Nb alrácsnak. A Li_2O többlet szintén megalapozatlan, figyelembe véve korábbi fázis stabilitási tanulmányokat [22, 23]. Újabb vizsgálatokban Madelung energia

számítások azt mutatták, hogy a többlet nióbium atomok beépülése csökkenti a rácsenergiát és az alkáli vakancia képződést segíti az A2 és C helyeken [71].

A kation alrács a KLN kristályban akkor stabil, ha sem kation vakancia, sem intersticiális kation nem képződik. Ekkor a Nb_{Li} atomok miatt szükséges töltéskompensáció többlet oxigén atomok beépülésével valósítható meg és a szilárd oldat összetétele a következő formulával írható le: $K_{3+y}Li_{2-x-y}Nb_{5+x}O_{15+2x}$. Ebben a modellben a többlet kálium (y) és nióbium ionok (x) Li helyekre épülnek be a kristályrácsban, a töltéskompensációt végző oxigén atomok pedig intersticiális helyekre. Az intersticiális oxigén megváltoztatja az oktaéderek összekapcsolódását és hibacsoportosulásokat eredményez. A megállapított KLN-1 fázishatárok megengedik ezt a teljesen betöltött kation alrács modellt, de a KLN szerkezete alapján kicsi a valószínűsége annak, hogy a K^+ be tud épülni C helyre, ahol tipikusan Li^+ ionok helyezkednek el, mert a kálium ionsugara jóval nagyobb, mint amit a C hely megenged ($r_C \sim 0.2$, $r_{Li} \sim 0.59-0.74$, $r_K \sim 1.38-1.6$).

Madelung energia számítások eredményei alapján (a kation vakancia képződés csökkenti a rácsenergiát, és főleg az A2 és C helyen képződnek vakanciák) inkább az alkáli kation vakancia képződési modell helytálló. Ebben a modellben elfogadjuk a következő feltételezéseket:

- A Nb^{5+} ionok alrácsa teljesen be van töltve (hiszen a KLN-1 fázishatárai mutatják (5.1. fejezet), hogy $[Nb_2O_5]/[K_2O] > 5/3$).
- A többlet Nb^{5+} ionok csak Li^+ helyre épülnek be (a nióbium ionsugara leginkább a lítiuméval összemérhető).
- A többlet töltést Li és K vakanciák (V_{Li} és V_K) kompenzálják (a Madelung energia számítások alapján).
- A Li^+ és a K^+ ionok nem épülnek be más kationok helyére (a különböző ionsugarak miatt).
- Az oxigén alrács teljesen betöltött (a KLN kristályrács elemi cellánként 30 oxigén atommal stabil).

Ezekkel a feltételekkel a töltéskompenzáció kémiai formulája KLN-re a következő képlettel adható meg:

$$(K_{3-z}V_{K_z})(Li_{2-x-y}V_{Li_y}Nb_{Li_x})Nb_5O_{15}$$

ahol x az antisite Nb atomok (Nb_{Li}) száma, y és z pedig a V_K kálium és V_{Li} lítium vakanciák száma. Az össztöltés semlegességet megadó egyenlet:

$$y + z = 4x$$

Felírva ezekkel a mennyiségekkel az oxid komponensek koncentrációit:

$$c_{K_2O} = c_K = \frac{3 - z}{10 - y - z}$$

$$c_{Li_2O} = c_{Li} = \frac{2 - x - y}{10 - y - z}$$

$$c_{Nb_2O_5} = c_{Nb} = \frac{5 + x}{10 - y - z}$$

$c_K + c_{Li} + c_{Nb} = 1$. Tehát x, y és z kifejezhető a koncentrációkkal:

$$x = \frac{10c_{Nb} - 5}{1 + 4c_{Nb}}$$

$$y = \frac{5 + 2c_K - 28c_{Li}}{5 - 4c_K - 4c_{Li}} = \frac{30c_K + 28c_{Nb} - 23}{1 + 4c_{Nb}}$$

$$z = \frac{15 - 42c_K - 12c_{Li}}{5 - 4c_K - 4c_{Li}} = \frac{-30c_K + 12c_{Nb} + 3}{1 + 4c_{Nb}}$$

Ennek a modellnek az egyik legfontosabb következménye, hogy egy adott összetételű KLN-1 mintában meg tudjuk mondani a hibák mennyiségét (Nb_{Li} , V_{Li} és V_K). Nincs szükség plusz feltételezésekre a vakanciák eloszlására ($y:z$), mert automatikusan kiadja azt a modell.

A Nb_{Li} -k koncentrációjára a következő nagyon egyszerű összefüggést kapjuk:

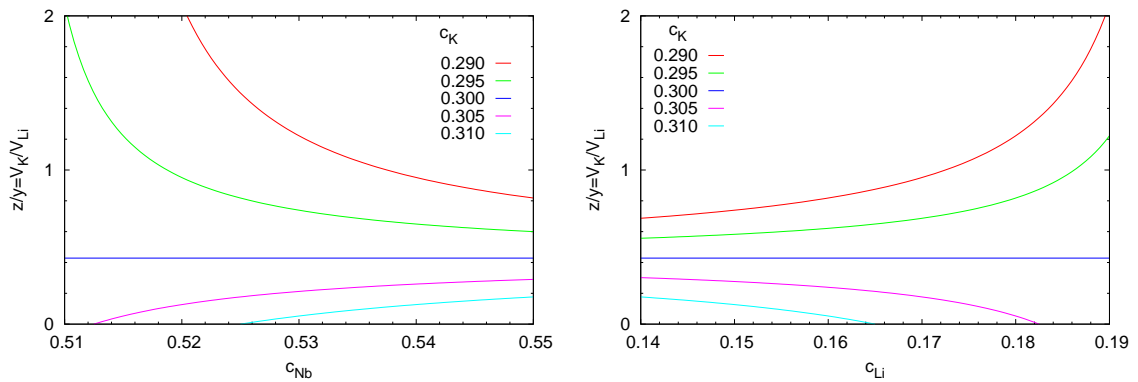
$$c_{Nb_{Li}} = \frac{n_{Nb_{Li}}}{n_{Nb} + n_K + n_{Li}} = \frac{x}{10 - y - z} = \frac{1}{3} \left(c_{Nb} - \frac{1}{2} \right)$$

Tehát az Nb_{Li} ionok koncentrációja csak az összníóbium koncentrációjától függ.

A K és Li vakanciák számának arányát a következő összefüggés fejezi ki:

$$\frac{y}{z} = \frac{5 + 2c_K - 28c_{Li}}{15 - 42c_K - 12c_{Li}} = \frac{30c_K + 28c_{Nb} - 23}{-30c_K + 12c_{Nb} + 3}$$

Adott c_K értékekre ábrázolva ezeket c_{Li} illetve c_{Nb} függvényében az 5.17 ábrán látható összefüggéseket kapjuk. 30 mol% kálium koncentrációjú kristályban a vakanciák aránya nem változik sem a nióbium sem a lítium koncentráció változásával. 30 mol%-nál magasabb kálium koncentrációjú kristályban a várokozásnak megfelelően növekszik a V_K/V_{Li} arány a nióbium koncentráció csökkenésével illetve a lítium koncentráció növelésével, hiszen ha kevesebb antisite nióbium (Nb_{Li}) található a kristályban, akkor csökken a lítium vakanciák száma, és ugyanez tapasztalható akkor is, ha növekszik a lítium koncentráció. 30 mol%-nál alacsonyabb kálium koncentrációjú kristályban a Nb_2O_5 tartalom csökkenésével csökken a V_K/V_{Li} arány, a kristályban több a lítium vakanciák száma, mint a kálium vakanciák száma. Ez a tendencia tapasztalható a lítium koncentráció növelésével is.

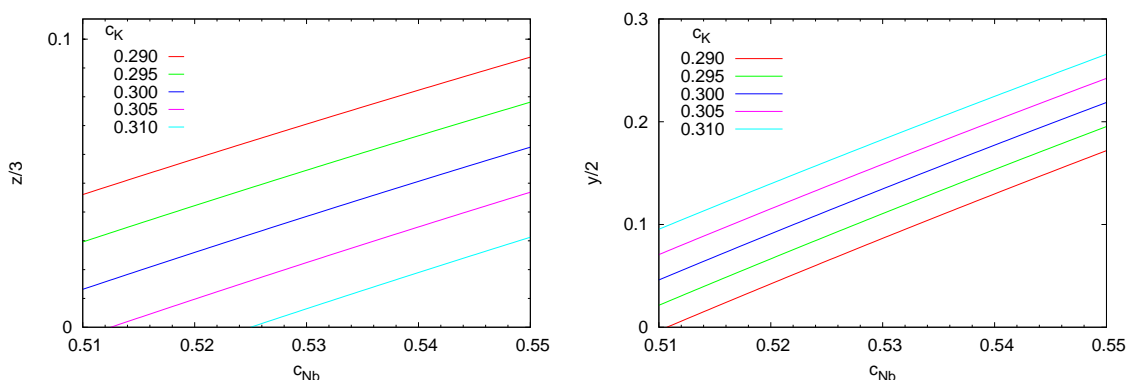


5.17. ábra. A kálium és lítium vakanciák aránya (z/y) a nióbium és a lítium koncentráció függvényében KLN kristályban a hibamodell szerint.

Ennek a modellnek a keretein belül a belső hibák koncentrációja lineárisan növekszik a többlet Nb_2O_5 mennyiségével és a V_{Li} (lítium vakanciák) képződése domináns. Ez látható az 5.18 ábrán. Az ábrán a kálium és lítium vakanciák számát (z és y) a lehetséges megfelelő kationhelyek számához viszonyítva ábrázoltam ($z/3$, $y/2$).

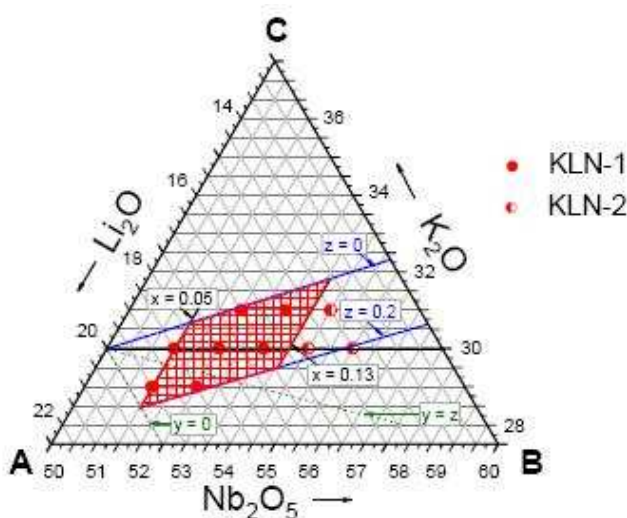
A fizikailag értelmes megoldások azok, amelyekben az x, y, z értékek mindegyike pozitív. Ez egyfajta határt szab meg a fázistérben a KLN-1 létezésének. Az $x > 0$ -ból azt kapjuk, hogy $c_{Nb} > 0.5$, ami minden általunk vizsgált esetben igaz. Az $y > 0$ -ból $c_{Nb} > \frac{23}{28} - \frac{15}{14}c_K$ és az $x > 0$ -ból $c_{Nb} > \frac{5}{2}c_K - \frac{1}{4}$ összefüggésekre jutunk. Ezekből:

$$0.05 < x < 0.13, 0 < y < 0.52, 0 < z < 0.2$$



5.18. ábra. A kálium és lítium vakanciák száma a lehetséges kálium és lítium kationhelyek számához viszonyítva a nióbbium koncentráció függvényében.

Ezeket a határokat mutatja az 5.19 ábra. Az alkáli kation vakancia hibamodell egyenleteiből számolt egyenesek által körbezárt terület a fázisdiagramban nagyon jó egyezésben van az előzőekben meghatározott KLN-1 létezési tartományának határaival.



5.19. ábra. A KLN-1 fázis szilárd oldat határai az alkáli kation vakancia modell szerint.

A kristály növekvő Nb_2O_5 koncentrációjával változó fizikai paraméterek változása a nióbbium koncentrációval párhuzamosan növekvő Nb_{Li} atomok számát mutatja. A kristályba beépült többlet Nb_{Li} atomok mennyisége rácsstabilitási feltételekből határozható meg. A KLN-1 fázis létezési tartományában a Nb_2O_5 koncentráció 51.5-54 mol% között változhat.

Ekkor a hibakonzentráció kb. 2.5 -6.5 % a KLN kristályrácsban.

5.3.2. *Na-mal, Rb-mal, Cs-mal* adalékolt KLN kristályok vizsgálata

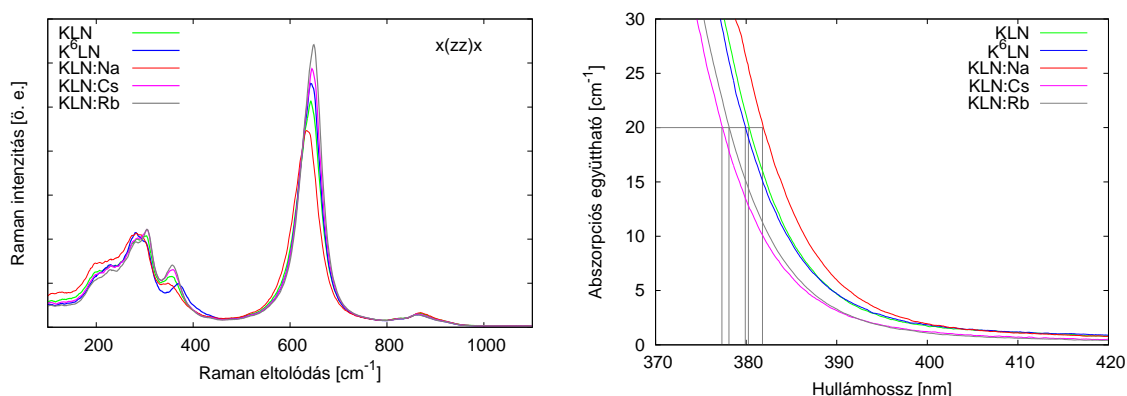
Az előző fejezetben bemutatott eredmények megmutatták, hogy az általam vizsgált spektroszkópai módszerek mindegyike érzékeny a kálium-lítium-niobát kristály Nb_2O_5 tartalmára. Azért, hogy a K/Li arányra jellemző mennyiségeket is hangsúlyozottabban lássuk és a hibamodellt ellenőrizzük, alkáli fémekkel adalékolt KLN kristályokat vizsgáltunk.

Az általam tanulmányozott alkáli fémekkel adalékolt KLN kristályokat 31 mol% K_2O -ot, 21.7 mol% Li_2O -ot és 47.3 mol% Nb_2O_5 -ot tartalmazó olvadélból növesztették, az egyes adalékok - Na_2O , Rb_2O , Cs_2O - moláris arányai 0.015-0.03 mol/mol értékűek voltak. Az olvadékok összetétele miatt az adalékolt KLN kristályokat a 28-35 mol% K_2O -ot, 18.4-25.4 mol% Li_2O -ot és 46.6 mol% Nb_2O_5 -ot tartalmazó olvadélból kihúzott kristályokkal hasonlítottam össze. Egy adalékolatlan kristály is készült, amelyet ^6Li izotóppal növesztettek, az olvadékban (amely ugyanolyan összetételű volt, mint az adalékolt kristályok esetében) a ^7Li atomok 95 %-a ^6Li izotóppal volt helyettesítve. Ezt a kristályt a továbbiakban K^6LN -nel jelölöm. Az adalékok beépülési koncentrációját atom abszorpciós spektroszkópiával (AAS) határozták meg a kémiai analitikát végző munkatársak, kb. 2 %-os relatív hibával.

Az analitikai eredmény alapján: a Na beépül a kristályba, nagy mennyiségben (a megoszlási hányadosa: $k_{\text{sol/liq}}=1.5$); a Rb is beépül a kristályrácsba, de csak kis mennyiségben ($k_{\text{sol/liq}}=0.34$); a Cs alig épül be a rácsba ($k_{\text{sol/liq}}<0.1$), de lejjebb viszi az olvadáspontot, aminek a kristálynövesztés során olyan hatása van, mintha kevesebb lenne a nióbium tartalom az olvadékban.

Az alkáli fémekkel adalékolt KLN kristályminták Raman spektroszkópai vizsgálatával K^+ -okhoz és Li^+ -okhoz köthető rezgéseket kerestem a Nb_{Li} -ok megfigyelése mellett, UV és dielektromos mérésekkel pedig az adalékok hatását vizsgáltam a sztöchiometriára (Nb_2O_5 tartalomra).

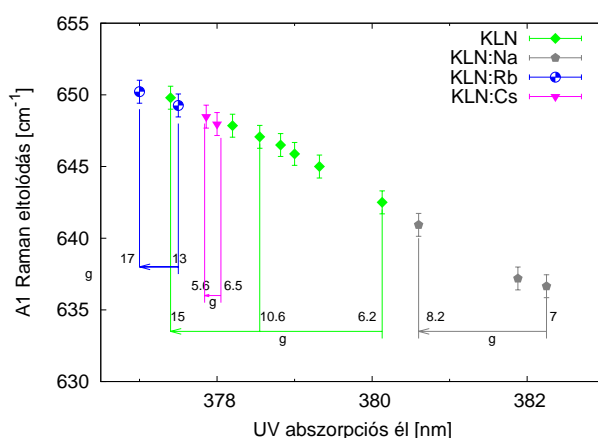
A Raman spektroszkópai eredmények összehasonlítása érdekében minden kristályminta esetén megmértem az UV abszorpciós él értékét is. Az 5.20 ábrán láthatók egy adalékolatlan KLN kristályminta és különböző alkálifémekkel adalékolt KLN kristályminták Raman



5.20. ábra. Hasonló kihúzási hányaddal rendelkező adalékolt KLN kristályok és egy adalékoltatlan KLN kristályminta Raman eltolódása $x(zz)x$ visszaszórási geometriában és UV abszorpciós éle. A minták olvadékösszetétele: 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O és 47.3 mol% Nb_2O_5 , az egyes adalékok - Na_2O , Rb_2O , Cs_2O - moláris arányai: 0.015-0.03 mol/mol.

spektrumai és UV abszorpciós élei a kristályok hasonló helyeiről kivágott minták esetén. Az olvadékösszetétel minden esetben 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O és 47.3 mol% Nb_2O_5 volt, melyben az egyes adalékok moláris arányai 0.015-0.03 mol/mol értékűek voltak. Az összetétel-függés eredményeinek bemutatásánál megállapítottuk, hogy az UV abszorpciós él a K/Li aránytól nem függ, azt a kristály nióbbium tartalma határozza meg (azaz a Li helyeken lévő Nb^{5+} ionok), így az adalékoltatlan KLN kristályok nióbbium tartalma jellemezhető az UV abszorpciós élükkel. Azt is láttuk, hogy a $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman sáv is érzékeny a nióbbium koncentrációra: a sáv frekvenciája növekszik, a félértékszélessége pedig csökken a Nb_{Li} atomok mennyiségének csökkenésével. Ezeket a mérési eredményeket megvizsgáltam az alkáli fémekkel adalékolt KLN kristályokon is. Az 5.21 ábrán a $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -es $A_1(TO)$ módus Raman eltolódása látható ($x(zz)x$ geometriában) az UV abszorpciós él függvényében adalékoltatlan és adalékolt KLN kristályok esetén. Az ábrán a kihúzási hányad értékeket is feltüntettem. Az 5.21 ábra elkészítéséhez az A.6 táblázatban felsorolt minták eredményeit használtam. A $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman sáv eltolódását és félértékszélességét itt is Gauss függvény illesztésével határoztam meg.

Az 5.21 ábra mutatja, hogy az adalékoltatlan KLN minták UV és Raman eredményeihez képest a Na az UV abszorpciós élt a nagyobb hullámhosszak irányába tolja és csökkenti

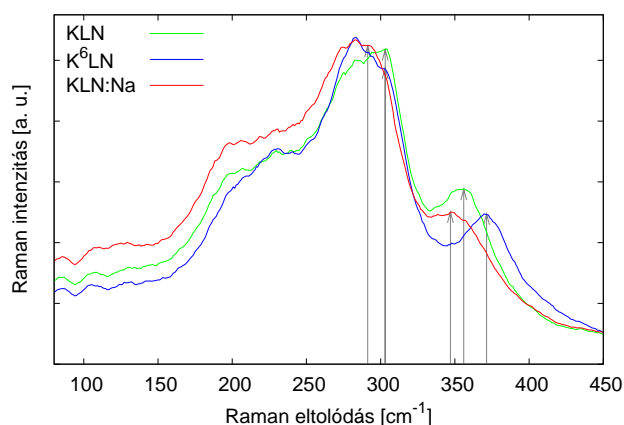


5.21. ábra. Adalékolatlan és adalékolt KLN kristályok Raman eltolódása $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél x(zz)x visszaszórási geometriában az UV abszorpció él függvényében.

a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman eltolódást, míg a *Cs* és a *Rb* adalékok épp ellenkező hatásúak; *Rb* adalék esetén ez a hatás csak kis mértékű, *Cs* esetén erősen érzékelhető. A $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman eltolódás monoton függvénye az UV abszorpció élnek adalékolatlan és adalékolt KLN kristályok esetén egyaránt.

Az adalékolt KLN kristályok Raman spektruma alacsony frekvenciatartományban ($100\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány az 5.20 ábrán) jelentős változásokat mutat. Ebben a tartományban nehéz a spektrumok értelmezése, kiértékelése a nagy számú $A_1(\text{TO})$ módus miatt, amelyek között gyakoriak az átfedések is (ahogy ezt [35]-ben is leírták).

A 5.22 ábrán látható, hogy a ^6Li -os izotóppal növesztett kristályban (K^6LN) a $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman sáv pozíciója eltolódik kb. 10 cm^{-1} -gyel a magasabb hullámszámok irányába az adalékolatlan KLN kristályminták ugyanezen sávjához képest. Ennek a Raman sávnak az eltolódása azt mutatja, hogy ez a sáv Li^+ ionok által keltett fononmódushoz tartozik [35]-nek megfelelően. Az 5.22 ábráról az is látszik, hogy ugyanez a rezgési módus *Na*-mal adalékolt KLN kristály esetén alacsonyabb frekvenciák felé tolódik. Ebből arra következtethetünk, hogy a nehezebb Na^+ ionok részlegesen Li^+ ionokat helyettesítenek a kristályrács C helyein. Ez az eredmény ellentmond a [73] és [74]-ban közölt eredményekkel, amelyekben azt állították, hogy a Na^+ ionok K^+ ionokat helyettesítenek az A helyeken a tetragonális volfrám-bronz szerkezetben.

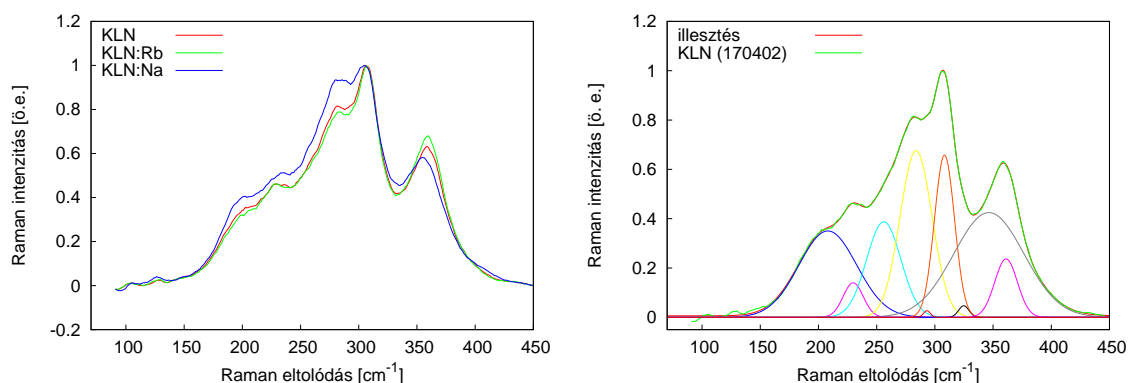


5.22. ábra. Adalékolatlan, ${}^6\text{Li}$ izotóppal növesztett és Na-mal adalékolt KLN kristályok Raman eltolódása $80\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ tartományban.

Az 5.22 ábra azt is mutatja, hogy a K^6LN kristályban a $\sim 306\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Raman sáv ugyanennél a frekvenciánál jelenik meg adalékolatlan KLN kristályban is, habár a sáv intenzitása lecsökken. Ennek a sávnak a pozíciója azonban eltolódik alacsonyabb hullámszám értékek felé a Na-mal adalékolt KLN kristályok esetén. Ebből pedig arra következtetünk, hogy a Na^+ ionok K^+ helyeket is elfoglalnak a kristályrácsban, ahogy azt [73] és [74]-ban is közölték.

A $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ -nél és $\sim 306\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő Li^+ és K^+ rezgésekhez tartozó fononmódusok azonosítása után megvizsgáltuk ezeket a Raman sávokat a 28–35 mol% K_2O , 18.4–25.4 mol% Li_2O , 46.6 mol% Nb_2O_5 összetételű olvadékból kihúzott adalékolatlan KLN kristályokban, valamint a Rb-mal adalékolt és az újabb növesztésű hosszabb (nagyobb kihúzási hányaddal rendelkező) Na-mal adalékolt KLN kristályminták esetén is. Az 5.23 ábra bal oldalán hasonló UV abszorpciós élű ($\sim 374\text{ nm}$) adalékolatlan, Rb-mal és Na-mal adalékolt KLN minták alacsony frekvenciás Raman eltolódásai láthatók. A $\sim 306\text{ cm}^{-1}$ -es és $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ -es Raman sávok eltolódását és félértékszerűségét a Raman spektrum $\sim 100\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ tartományú részére történő illesztésből határoztam meg. Az illesztéshez 9 Gauss görbét használtam, az ezek összegéből előálló függvény illeszkedett legjobban a mért spektrumra. Az 5.23 ábra jobb oldalán ilyen illesztés látható egy adalékolatlan KLN kristályminta 100 cm^{-1} és 450 cm^{-1} közötti Raman spektrumára. Az összes illesztés eredményeit az A.7

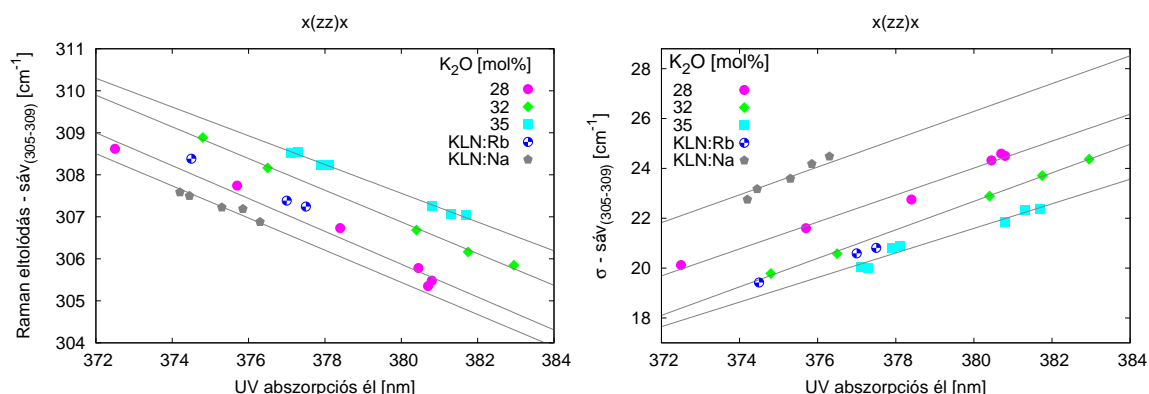
táblázat tartalmazza és az 5.24 és 5.25 ábrák személtetik.



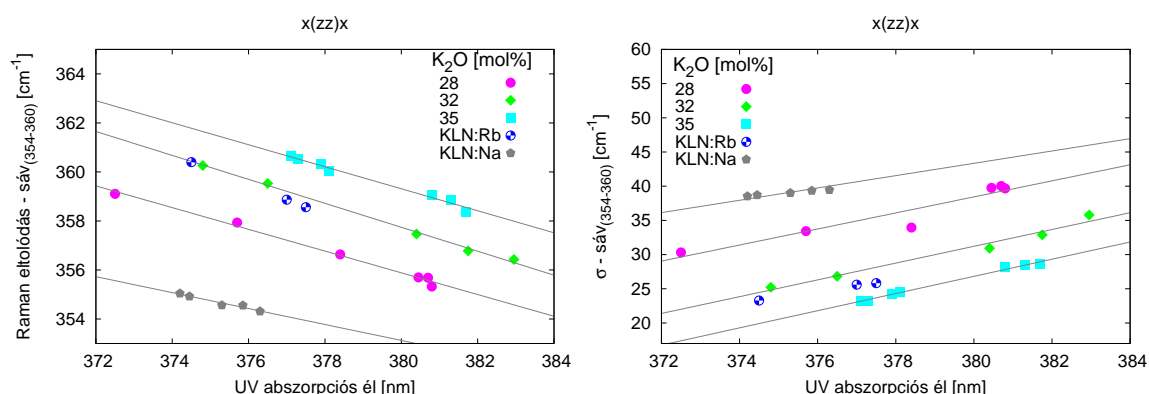
5.23. ábra. Kb. 374 nm UV abszorpciós élű adalékolatlan, Rb-mal és Na-mal adalékolt KLN kristályminták alacsony frekvenciás Raman spektruma (bal oldalon) és az 170402 A számú 32 mol% K_2O , 21.4 mol% Li_2O és 46.6 mol% Nb_2O_5 összetételű olvadékból növesztett adalékolatlan KLN kristály alacsony frekvenciás Raman spektrumának illesztése az illesztett Gauss görbékkel együtt (jobb oldalon).

Az 5.24 és az 5.25 ábrák mutatják, hogy a K^+ és Li^+ rezgésekhez tartozó Raman eltolódás és félértékszélesség függ a KLN kristályok K/Li arányától. Ezek a sávok érzékenyek a KLN kristályokban található alkálifém ionok és vakanciák mennyiségére. A Rb-mal adalékolt KLN kristályokban a K^+ ionok rezgéseikhez tartozó Raman sáv pozíciója eltolódik alacsonyabb frekvenciák irányába, összehasonlítva a 32 mol% K_2O tartalmú olvadékból növesztett adalékolatlan KLN kristályok ugyanezen Raman eltolódásával (5.24 ábra bal oldal), azonban a Li^+ ionok rezgéseikhez tartozó Raman eltolódás nem változik (5.25 ábra bal oldal). Ezek alapján arra következtethetünk, hogy a Rb^+ ionok beépülnek K^+ helyekre a KLN kristályrácsban, Li^+ helyeket azonban nem töltik be a rácsban.

A $\sim 306\text{ cm}^{-1}$ -es és $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ -es Raman sávok félértékszélessége Rb-mal adalékolt minták esetén csökken. (5.24 és 5.25 ábra). Mivel a félértékszélesség a vakanciák számával arányos, a Rb^+ beépülése a KLN kristályrácsba csökkenti a vakanciák számát. Vagyis a Rb^+ ionok úgy épülnek be a kristályba, mintha K^+ ionok lennének a növesztési mechanizmus során. A Na-mal adalékolt KLN kristályminták ugyanezen Raman sávjaihoz tartozó félértékszélességek nem csökkennek. A Na^+ beépülése K^+ és Li^+ helyekre nem csökkenti az



5.24. ábra. K^+ rezgésekhez tartozó ($\sim 306\text{--}309\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő) fononmódusok Raman eltolódása (bal oldalon) és félértékszélessége (jobb oldalon) adalékolatlan, Rb-mal és Na-mal adalékolt KLN kristályminták esetén. Az adalékolatlan kristályok olvadékösszetétele 28-35 mol% K_2O , 18.4-25.4 mol% Li_2O és 46.6 mol% Nb_2O_5 volt, az adalékolt mintáké 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O , 47.3 mol% Nb_2O_5 1.5 ill. 3 mol% alkálifém tartalommal.



5.25. ábra. Li^+ rezgésekhez tartozó ($\sim 350\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő) fononmódusok Raman eltolódása (bal oldalon) és félértékszélessége (jobb oldalon) adalékolatlan, Rb-mal és Na-mal adalékolt KLN kristályminták esetén. Az adalékolatlan kristályok olvadékösszetétele 28-35 mol% K_2O , 18.4-25.4 mol% Li_2O és 46.6 mol% Nb_2O_5 volt, az adalékolt mintáké 31 mol% K_2O , 21.7 mol% Li_2O , 47.3 mol% Nb_2O_5 1.5 ill. 3 mol% alkálifém tartalommal.

össz vakanciaszámot. Ezen elemek a vakanciák helyére tudnak beépülni, ezzel a töltéskompenzáció megtartása érdekében újabb vakanciákat létrehozva a rácsban.

Tehát a Rb^+ ionok a K^+ helyekre tudnak beépülni a KLN kristályrácsban, míg a Na^+ ionok K^+ és Li^+ helyeket is betölthetnek a rácsban.

A Cs-mal adalékolt KLN kristályok UV abszorpciós éle különbözik a hasonló kihúzási hányaddal rendelkező adalékolatlan KLN kristályok UV életől (5.20 ábra), az alacsony frekvenciás Raman spektrumában azonban nem tapasztalható lényeges változás. Így a kémiai analitikai vizsgálatok eredményeivel összhangban azt feltételezzük, hogy a Cs - valószínűleg a nagy ionsugara miatt - csak kis mértékben épül be a KLN kristályrácsba. A fizikai tulajdonságok (pl. UV él) változását a Cs-nak a krisztallizációs folyamatra gyakorolt hatása idézi elő.

5.4. A KLN kristály fázisátalakulásának vizsgálata

A kálium-lítium-niobát kristályok alkalmazási lehetőségeit nagy mértékben befolyásolja, hogy az adott kristály mennyire áll közel a tipikus ferroelektromos anyagokhoz és mennyire relaxor típusú kristály. Az összetétel vizsgálatánál a dielektromos mérések eredményeiből már látszott, hogy a sztöchiometrikushoz közeli összetétellel (kisebb Nb_2O_5 tartalommal) rendelkező KLN kristályok közelebb állnak a tipikus ferroelektromos anyagokhoz, míg a nagy nióbbium koncentrációjú, sztöchiometrikus összetételtől jobban eltérő kristályok már relaxor tulajdonságokat mutatnak. Ezeket a eredményeket a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésének vizsgálatából kaptam. A dielektromos állandó hőmérsékletfüggése szoros kapcsolatban áll a kristály fázisátalakulásával. Munkám során célom volt a KLN kristály fázisátalakulásának, a fázisátalakulás diffúziójának tanulmányozása és ehhez kapcsolódóan az esetleges alkálifém ionok elmozdulásainak vizsgálata. Ezekhez a vizsgálatokhoz is a dielektromos mérések eredményeit használtam. Számos alkalmazásnál fontos követelmény a nagy dielektromos állandó. A [74] irodalomban azt közlik, hogy a Na-mal adalékolt KLN kristályok dielektromos állandója magasabb értéket vesz fel, mint adalékolatlan esetben. Ezért vizsgáltam még a KLN kristályban az adalékolás hatását is a dielektromos állandóra, szintén dielektromos mérések segítségével.

A kálium-lítium-niobát fázisátalakulása más relaxorokhoz hasonlóan diffúz, a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésében a fázisátalakulásnál nem éles anomália, hanem széles átmenet tapasztalható. Ez a kiszélesedés jellemezhető az ún. diffúziós paraméterrel. A

fázisátalakulást (dielektromos állandó hőmérsékletfüggését) leíró egyenlet:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} = \frac{(T - T_c)^\gamma}{C}$$

ahol γ a diffuzitás paraméter [75]. Először ez alapján próbáltam vizsgálni a KLN fázisátalakulását. γ jellemzi a görbe kiszélesedését (értéke kb. 1 keskeny fázisátalakulási csúcs esetén, és növekszik a csúcs kiszélesedésével), és ezáltal azt is, hogy mennyire relaxor az anyagunk, fázisátalakuláskor milyen folyamatok zajlanak le, egyszerű ionelmozdulások történnek, vagy vakanciák közötti ionátmenetek is bekövetkeznek [75, 76]. A fázisátmenet diffuzitását az összetételbeli fluktuációk is befolyásolják [77].

A fenti egyenlet azonban nem írja le megfelelően a KLN kristályok fázisátalakulását, mert a dielektromos mérésekből kapott $T_c(\varepsilon)$ görbék a KLN kristályra nem az egyenletnek megfelelő alakúak. Ezért a [46] irodalomban közölt egyenleteket használtam az eredmények kiértékeléséhez, mert ez a matematikai módszer olyan folyamatokat ír le, amelyek a KLN kristályok fázisátalakulására is jellemzők. Itt azt vesszük alapul, hogy a fázisátalakulást a relaxorokban legalább kétféle folyamat határozza meg, amelyek közül az egyik a magas (T_c -nél magasabb) hőmérsékletű tartományra jellemző, a másik pedig az alacsony hőmérsékletű tartományra. A kálium-lítium-niobát kristályban a magas hőmérsékletű tartományban gyors relaxációs folyamat jellemző, a fázisátalakulásnál az ionmozgásos folyamatok befagyása, majd a poláris tartományok forgásának lassú dinamikája, ami a széles dielektromos csúcsokat eredményezi [38]. Ezek alapján két függvény összegével illeszthetők a mért görbék.

A dielektromos állandó hőmérsékletfüggése a fázisátalakulásnál jóval magasabb hőmérsékleten a következő összefüggéssel írható le:

$$\varepsilon_H(T) = \exp(\alpha - \beta \cdot T)$$

ahol $\varepsilon_H(T)$ a T_c -nél magasabb hőmérséklet tartományban mért dielektromos állandó, α és β illesztési paraméterek.

A dielektromos állandó hőmérsékletfüggését a Curie-hőmérsékletnél jóval alacsonyabb hőmérsékleten megadó összefüggés:

$$\varepsilon_L(\omega, T) = \varepsilon_\infty + A(T) \cdot (\ln \omega_0 - \ln \omega)$$

$$A(T) = \exp[\alpha_1 + (T/\beta_1)^{1+\delta}]$$

ahol $\varepsilon_L(\omega, T)$ a T_c -nél alacsonyabb hőmérséklet tartományban mért dielektromos állandó, ε_∞ a végtelen frekvenciánál vett dielektromos állandó, ω_0 a relaxációs frekvencia, α_1 , β_1 és δ illesztési paraméterek.

A mért dielektromos tulajdonságokat az említett két polarizációs folyamat összegével írhatjuk le:

$$\varepsilon_m(\omega, T) = \varepsilon_1(\omega, T) + \varepsilon_2(\omega, T)$$

ahol ε_m a mért dielektromos állandó, ε_1 és ε_2 a két polarizációs folyamat dielektromos válassza.

Az általános dielektromos elmélet alapján [78]:

$$\varepsilon_i(\omega, T) = \frac{B_i(\omega, T)}{1 + C_i(\omega, T)}$$

ahol $B_i(\omega, T)$ és $C_i(\omega, T)$ a hőmérséklet és a frekvencia függvényei, és mindkét mennyiség függ az anyagtól és a polarizációs mechanizmustól.

C_1 és C_2 felírható $\varepsilon_H(T)$ és $\varepsilon_L(\omega, T)$ segítségével, így ε_1 és ε_2 a következő formulákkal adhatók meg:

$$\varepsilon_1(\omega, T) = \frac{\varepsilon_H(T)}{1 + D_1(\varepsilon_H(T)/A(T) \ln \omega_0)^m}$$

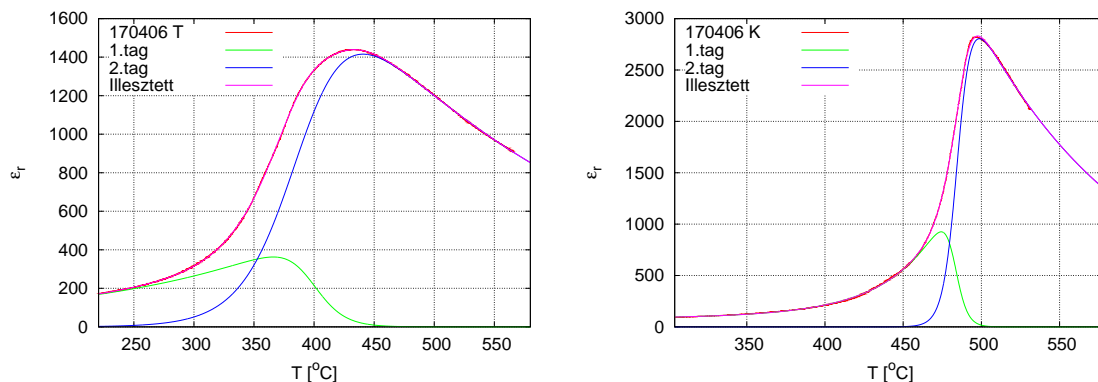
$$\varepsilon_2(\omega, T) = \frac{\varepsilon_L(\omega, T)}{1 + D_2(A(T) \ln \omega_0/\varepsilon_H(T))^n}$$

ahol m és n állandók.

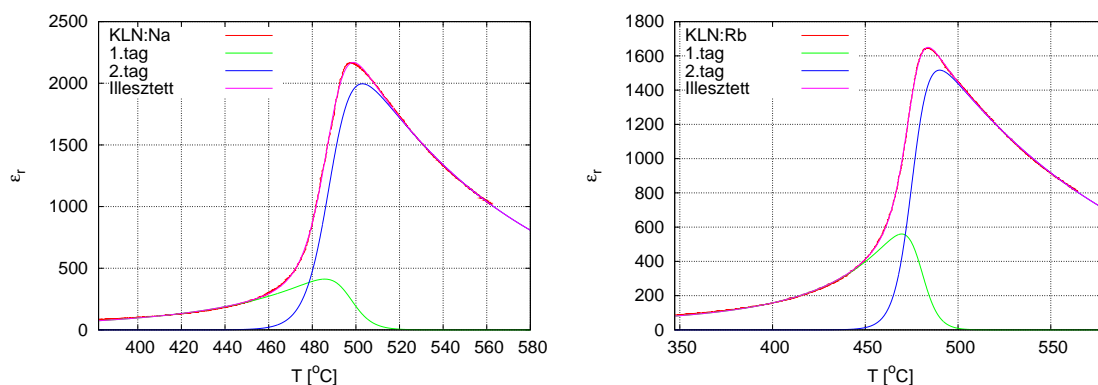
Ezekben az egyenletekben a dielektromos állandó frekvenciafüggését is figyelembe vesszük. Én a vizsgálataimhoz azonos frekvenciákon történő méréseket használtam, ezért a frekvenciafüggés elhagyásával (a frekvenciafüggő tagokat egy-egy változóban egyesítve) végeztem illesztéseket a dielektromos mérésekből kapott eredményeken.

Az 5.26 ábra az illesztés eredményét mutatja 35 mol% $[\text{K}_2\text{O}]$ 18.4 mol% $[\text{Li}_2\text{O}]$ 46.6 mol% $[\text{Nb}_2\text{O}_5]$ koncentrációjú olvadékból növesztett KLN kristály különböző részeiből vágott minták esetén. A kristály tetejéből vett mintánál a dielektromos állandó hőmérsékletfüggése szélesebb a kristály közepéből vágott mintához képest. Az összes általam vizsgált kristályra elvégeztem az illesztést, és hasonló görbéket kaptam, amelynek paramétereit vizs-

gáltam. Az 5.27 ábrán egy Na-mal és egy Rb-mal adalékolt KLN kristályminta dielektromos mérésének eredménye látható az illesztett függvényekkel.



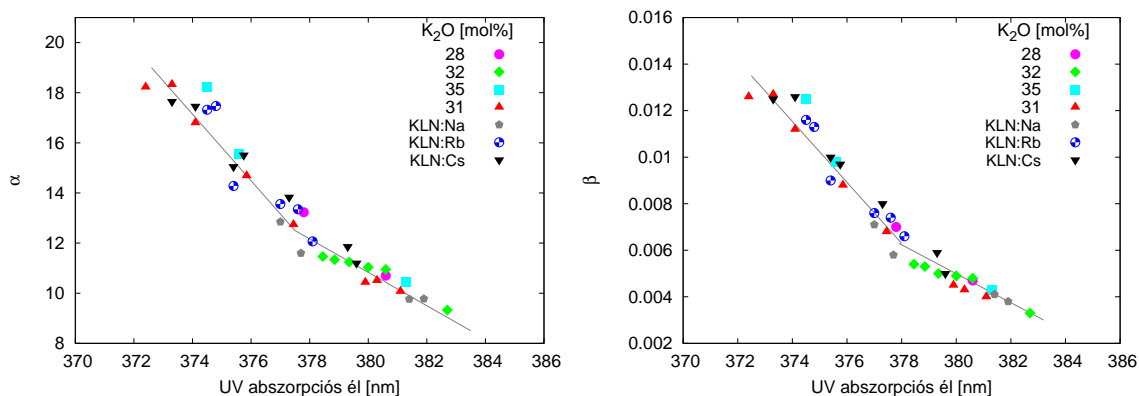
5.26. ábra. 35 mol% $[K_2O]$ 18.4 mol% $[Li_2O]$ 46.6 mol% $[Nb_2O_5]$ koncentrációjú olvadékból növesztett KLN kristály dielektromos állandója a hőmérséklet függvényében, a kristály tetejéből (bal oldal) és közepéből (jobb oldal) vágott minta esetén, és a görbére illesztett függvények.



5.27. ábra. Na-mal (bal oldal) és Rb-mal (jobb oldal) adalékolt KLN kristály dielektromos állandója a hőmérséklet függvényében az illesztett görbékkel.

Az illesztések elvégzése után megnéztem, hogy viselkednek a paraméterek az összetétel függvényében, hiszen a fázisátalakulást az összetételbeli változások nagyban befolyásolják. Az 5.28 ábrán az α és β paraméterek láthatók az UV abszorpció ϵ_l függvényében. Az ábrán az eddigiekben is tárgyalt 46.6 mol% Nb_2O_5 tartalmú olvadékból kihúzott kristályok és az adalékolt KLN kristályok eredményei láthatók, valamint ez az ábra tartalmazza a 31 mol%

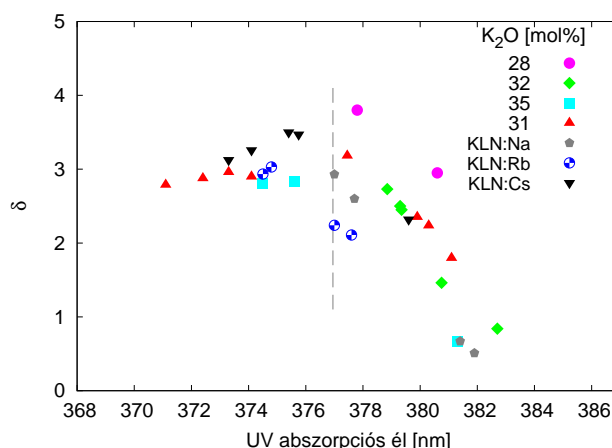
K_2O , 21.7 mol% Li_2O , 47.3 mol% Nb_2O_5 összetételű olvadékból kihúzott kristályminták eredményeit is, mert ez a kristály nagy kihúzási hányad értékig lett növesztve, így jól vizsgálható általa a sztöchiometrikus összetételhez közelebb álló kristályminták tulajdonságai. α jellemző a maximális dielektromos állandóra, β pedig a hőmérséklet változására. Az ábra alapján elmondható, hogy az α , és így a maximális dielektromos állandó növekszik az UV abszorpciós él csökkenésével. 377 - 378 nm környékén törés észlelhető az α (UV abszorpciós él) függvényben, ahogy az UV abszorpciós élben is látszik egy ilyen törés a kihúzási hányad függvényében (5.8 ábra). Ugyanez tapasztalható a β UV él függvényében történő ábrázolásakor is. Az UV abszorpciós él a KLN kristály nióbbium tartalmától függ. A fázisátalakulást tehát valóban befolyásolja a kristály sztöchiometriája, az azonos krisztallográfiai helyeken megjelenő különböző kationok, és ezek mozgása. Lehetséges a különböző összetételbeli fluktuációk befagyása 377 nm-nél magasabb UV éllel, azaz kb. 52 mol%-nál nagyobb Nb_2O_5 tartalommal rendelkező kristályok esetén, ami egy jóval elkentebb ferroelektromos fázisátalakulást okoz ([77]-nak megfelelően).



5.28. ábra. Az illesztett α és β paraméterek az UV abszorpciós él függvényében különböző összetételű KLN kristályminták esetén.

Az illesztéshez használt egyenleteket vizsgálva, a δ paraméter mutatja a fázisátalakulás diffuzitását (a korábban említett diffuzitás paraméterhez hasonlóan). A δ növekszik a diffuzitás csökkenésével, és ennek megfelelően δ csökken minél szélesebb fázisátalakulási görbe jellemzi az adott kristálymintát. δ -t is ábrázoltam az UV abszorpciós él függvényében, amely az 5.29 ábrán látható. Az UV abszorpciós él csökkenésével kb. 377 nm-ig

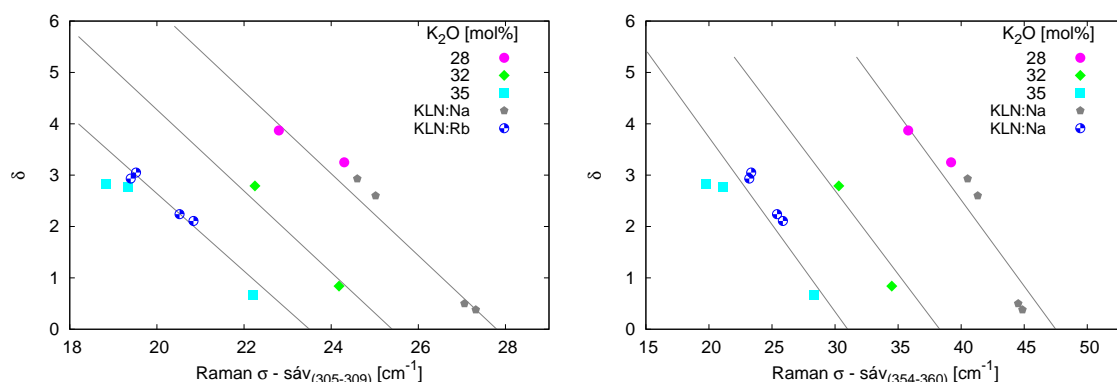
(52 mol% nióbbium koncentrációig) a δ értéke növekszik, és kis mértékben függ az olvadék K_2O tartalmától. Az adalékolt kristályok δ értékeiben is kismértékű változás tapasztalható adalékolatlan kristályok eredményeihez képest. Tehát a fázisátalakulás diffuzitása csökken a nióbbium koncentráció csökkenésével. Kb. 52 mol% -nál kevesebb nióbbiumot tartalmazó KLN kristályok esetén a δ nem növekszik tovább, a fázisátalakulás diffuzitása nem csökken.



5.29. ábra. Különböző összetételű KLN kristályminták fázisátalakulásának diffuzitására jellemző δ paraméter az UV abszorpció él függvényében.

Ezek alapján feltehető, hogy az 52 mol% -nál kisebb nióbbium koncentrációval rendelkező KLN kristályok közel állnak a tipikus ferroelektromos kristályokhoz, míg az ennél magasabb nióbbium tartalmú kristályok már relaxor tulajdonságúak.

A fázisátalakulás során bekövetkező ionmozgások vizsgálata érdekében a δ paramétert összehasonlítottam a Raman vizsgálatok eredményeiből kapott K^+ és Li^+ rezgésekhez tartozó Raman sávok félértékszélességével, amely az 5.30 ábrán látható. A Raman sávok félértékszélessége a kristályban lévő vakanciák számával arányos. Magasabb nióbbium tartalmú KLN kristályokban több a Nb_{Li} hibák száma, ami több vakanciát eredményez a kristályban. Az 5.30 ábra mutatja, hogy a Raman sávok félértékszélességének csökkenésével a δ növekszik, vagyis a diffuzitás is csökken. Tehát ha kevesebb a vakancia a kristályban, akkor a fázisátalakulás kevésbé diffúz. Ebből arra következtethetünk, hogy a fázisátalakulás során történnek vakanciák közötti ionátmenetek is, főleg a magasabb hibakoncentrációjú kristályok esetén.



5.30. ábra. A KLN kristály K^+ és Li^+ ionjainak rezgésihez tartozó Raman sávok félérték-szélessége és a fázisátalakulás diffuzitása közötti összefüggés.

Az adalékolt KLN kristályok δ értékeinek változásait a Raman félértékszélességek függvényében összehasonlítottam a hibamodell eredményeivel. Az 5.30 ábrán látszik, hogy ugyanolyan Raman félértékszélességű minták esetén a Rb-mal adalékolt kristályok diffuzitása növekszik (δ csökken), és a nagyobb K_2O tartalmú olvadékból növesztett kristályok felé tolódik. A hibamodellből: 30 mol% feletti K_2O koncentrációknál a kálium vakanciák száma csökken, a lítium vakanciák száma növekszik. Ez jól egyezik azzal az eredménnyel, hogy a Rb káliumhoz hasonlóan épül be a kristályba, csökkentve a kálium vakanciák számát. A Na-mal adalékolt kristálymintáknál ugyanolyan Raman félértékszélesség esetén a diffuzitás csökken, δ növekszik, a Na-mal adalékolt minták eredményei a kisebb K_2O tartalmú olvadékból növesztett kristályok felé tolódnak. A hibamodellből: 30 mol% alatti K_2O koncentrációknál a kálium vakanciák száma növekszik, a lítium vakanciák száma csökken. Tehát a lítium valamint a kálium vakanciák száma és a diffuzitás között monoton növekvő illetve csökkenő összefüggés állapítható meg. A lítium vakanciák számának növelésével növekszik a fázisátalakulás diffuzitása is, tehát ezt a lítium vakanciák nagyban befolyásolják, feltehető, hogy főleg a lítium ionok mozognak fázisátalakulás során a KLN kristályban.

Az 5.28 ábra bal oldalát figyelve látható, hogy az adalékolás nem növeli a KLN kristályok maximális dielektromos állandóját. [74]-ban közölt eredményt én nem tapasztaltam a Na-mal adalékolt KLN kristálymintákon, valamint a Rb-mal és Cs-mal adalékolt KLN kristályok dielektromos mérései sem mutattak az adalékolatlan kristályokénál magasabb di-

elektromos állandót kb. azonos nióbium koncentrációnál. Úgy tűnik, hogy a KLN kristályok dielektromos állandóját a sztöchiometrikushoz minél közelebb eső összetétel elérésével lehet növelni.

6. fejezet

Összefoglalás

Doktori munkám során a kálium-lítium-niobát (KLN) kristály tulajdonságait tanulmányoztam. Megmutattam, hogy dielektromos mérésekkel, valamint ultraibolya-, Raman- és infravörös abszorpciós spektroszkópiai mérésekkel a kristály összetétele és hibaszerkezete eredményesen vizsgálható.

1. A ferroelektromos kálium-lítium-niobát kristály létezési tartományának meghatározása

Szilárd fázisú kémiai reakcióval kálium-lítium-niobát kerámiamintákat állítottunk elő az irodalomból ismert fázishatárokhoz közeli összetételben. A mintákon végzett dielektromos és röntgendiffrakciós mérések segítségével, a mintákban található fázisok azonosítása után megadtuk a KLN-1 fázis határait a fázisdiagramban.

A KLN-1 szilárd fázis létezési tartományát szűkebb határok között azonosítottuk, mint ahogy korábban a irodalomban leírták. A ferroelektromos KLN-1 fázis tartomány 54 mol% Nb_2O_5 koncentrációnál véget ér, e felett már a nem ferroelektromos KLN-2 fázist azonosítottuk. A KLN-1 fázis szilárd oldat határain belül a Nb_2O_5 koncentráció végig 50 mol% felett, a Li_2O koncentráció 20 mol% alatt van és a $[\text{Nb}_2\text{O}_5]/[\text{K}_2\text{O}]$ arány mindvégig magasabb, mint 5/3 [S3].

2. A kálium-lítium-niobát kristály összetételének meghatározása

KLN kristályokon végzett kémiai analitikai vizsgálatokkal megmutattuk, hogy a KLN kristályok nióbium tartalma folyamatosan csökken a kihúzási hányad növekedésével, azaz

a kristály tetejétől az alja felé haladva. A kémiai analitika azonban csak a nióbbium koncentrációt adja meg kellő pontossággal, a kálium és lítium koncentrációt nem. Az összetétel pontos, roncsolásmentes módszerekkel történő meghatározására spektroszkópai módszereket és dielektromos méréseket használtam.

2. a. Kálium-lítium-niobát pormintákon és KLN kristálymintákon végzett dielektromos mérések eredményeit összehasonlítva megállapítottam, hogy a kémiai analitikai eredményeknek megfelelően a KLN kristályok nióbbium tartalma csökken a kristály tetejétől az alja felé haladva. A dielektromos mérések azonban nem csak a kristály nióbbium tartalmára, hanem a K/Li arányra is érzékenyek [S1]. A KLN kristályba beépülő OH^- ionok rezgéseire tartozó infravörös abszorpciós sávok vizsgálatánál azt tapasztaltam, hogy a 3440 és 3520 cm^{-1} hullámszám értékeknél található abszorpciós sávok intenzitásának aránya érzékenyen változik a kristály tetejétől az alja felé haladva, a kristály nióbbium tartalmától, valamint a K/Li aránytól is függ [S1, S2].

2. b. Ultraibolya spektroszkópai mérések során azt tapasztaltam, hogy az UV abszorpciós él helye (az a hullámhossz, ahol az abszorpciós együttható eléri a 20 cm^{-1} -es értéket) a KLN kristály nióbbium tartalmára jellemző, csökken a kristály nióbbium koncentrációjának csökkenésével, és nem függ a kristály K/Li arányától. Az UV abszorpciós él sztöchiometriai hibákhoz köthető, a Li helyekre beépülő nióbbium ionoktól (Nb_{Li}) származó hibákkal van összefüggésben. A KLN kristályok Raman spektrumában $x(\text{zz})x$ visszaszórási geometriában azt találtam, hogy a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő NbO_6 oktaéderek rezgéseire ($A_1(\text{TO})$ módus) tartozó Raman sáv szintén csak a kristály nióbbium tartalmától függ, a sáv Raman eltolódása növekszik a kristály nióbbium koncentrációjának csökkenésével [S1, S2, S5].

2. c. Az említett mérési módszerek együttes alkalmazásával a kálium-lítium-niobát kristályok összetétele meghatározható. Az analitikai módszerek nióbbium koncentrációra vonatkozó eredményeit felhasználva megadható a KLN kristályok UV abszorpciós éle és nióbbium tartalma, valamint az $x(\text{zz})x$ geometriában felvett $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman sáv eltolódása és a kristály Nb_2O_5 tartalma közötti összefüggés, így a kristályminták nióbbium koncentrációja meghatározható. A KLN kristályokon végzett dielektromos mérésekből a porminták eredményeit alapul véve megállapítható a KLN kristályminták Curie-hőmérséklete és K/Li

aránya közötti összefüggés adott Nb_2O_5 koncentráció mellett. Itt figyelembe kell venni a KLN kristály létezési tartományát, amely határt szab az egyes elemek koncentrációjának.

3. A kálium-lítium-niobát kristály hibaszerkezeti modellje

Elkészítettem a kálium-lítium-niobát kristályok hibaszerkezetének modelljét. Az alkáli kation vakancia képződési modellben a Nb^{5+} ionok alrácsa teljesen be van töltve, a többlet Nb^{5+} ionok csak Li^+ helyre épülnek be, az így keletkező többlet töltést Li és K vakanciák (V_{Li} és V_{K}) kompenzálják, a Li^+ és K^+ ionok nem épülnek be más kationhelyekre, és az oxigén alrács teljesen betöltött. Ezzel a modellel a KLN kémiai formulája a következő képlettel adható meg:

$$(\text{K}_{3-z}\text{V}_{\text{K}_z})(\text{Li}_{2-x-y}\text{V}_{\text{Li}_y}\text{Nb}_{\text{Li}_x})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$$

ahol x az antisite Nb atomok (Nb_{Li}) száma, y és z pedig a V_{K} kálium és V_{Li} lítium vakanciák száma. Az össztöltés semlegesség az $y + z = 4x$ egyenlettel adható meg.

A modell segítségével egy adott összetételű KLN-1 mintában meg tudjuk adni a hibák mennyiségét (Nb_{Li} , V_{Li} és V_{K}). x , y és z a következő értékeket vehetik fel:

$$0.05 < x < 0.13, 0 < y < 0.52, 0 < z < 0.2$$

Ezek az egyenletek a KLN-1 létezési tartományát határolják a fázisdiagramban, kitűnő egyezésben a röntgendiffrakciós vizsgálatokból meghatározott fázishatárokkal [S3]. A hibamodell alapján megmutattam, hogy a KLN kristályok hibakoncentrációja lineárisan növekszik a többlet Nb_2O_5 tartalommal, és a lítium vakanciák keletkezése domináns. A KLN-1 fázis létezési tartományában a hibakoncentráció kb. 2.5 -6.5 % [S3].

4. Alkálifémek beépülése a kálium-lítium-niobát kristályokba

A kálium-lítium-niobát kristály alkálifém helyeinek vizsgálata és a hibamodell ellenőrzése érdekében más alkálifémekkel (Na, Rb, Cs) adalékolt kálium-lítium-niobát kristályokat vizsgáltam Raman spektroszkópia és UV abszorpciós spektroszkópia segítségével.

4. a. Megállapítottam, hogy a Na-mal, Rb-mal és Cs-mal adalékolt KLN kristályok Raman spektrumában, $x(\text{zz})x$ mérési geometriában, a $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő, NbO_6

oktaéder rezgésekhez tartozó $A_1(\text{TO})$ módus Raman eltolódása, valamint a kristályok UV abszorpciós éle csak a kristályok nióbbium koncentrációjától függ az adalékolatlan KLN kristályokhoz hasonlóan [S4].

4. b. ^6Li izotópos helyettesítéssel növesztett és Na-mal adalékolt KLN kristályok segítségével azonosítottam a K^+ és Li^+ rezgésekhez tartozó fonon módusokat ~ 306 és $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ -nél a KLN kristályok Raman spektrumában. Na-mal és Rb-mal adalékolt, valamint adalékolatlan KLN kristályok összehasonlító vizsgálatával a Raman spektroszkópiai eredményekből megállapítottam, hogy a Na^+ ionok Li^+ és K^+ helyeket is elfoglalnak a KLN kristályrácsban, a Rb^+ ionok pedig csak K^+ helyekre épülnek be. Ezek az eredmények összhangban vannak az alkáli kation vakancia képződési modellel [S4, S5].

Raman és UV abszorpciós spektroszkópiai eredmények alapján arra következtetünk, hogy habár a Cs^+ ionok nem, vagy csak alig épülnek be a kristályba, a Cs-mal növesztett KLN kristályok sztöchiometriája javul az adalékolatlan minták sztöchiometriájához képest [S4, S5].

5. A kálium-lítium-niobát kristályok fázisátalakulásának vizsgálata

A kálium-lítium-niobát kristályok fázisátalakulásának vizsgálatával tanulmányozni lehet a kristályok relaxor és tipikus ferroelektromos jellegét, amely tulajdonság nagyban meghatározza az alkalmazási lehetőségeket.

Megmutattam, hogy a KLN kristályok fázisátalakulása erősen összetetlenségű. A dielektromos állandó hőmérsékletfüggéséből megállapítottam, hogy a KLN kristályminták a kristály tetejénél relaxor anyagokra jellemző tulajdonságokat mutatnak, míg a kristály alja felé haladva csökkenő nióbbium koncentrációnál egyre inkább tipikus ferroelektromos viselkedésűek.

Azt tapasztaltam, hogy a [46]-ben megadott relaxor ferroelektromos anyagok polarizációját leíró modell jól illeszkedik a KLN kristályok dielektromos állandójának hőmérsékletfüggésére. A maximális dielektromos állandó és a fázisátalakulásra jellemző hőmérséklet a nióbbium tartalom csökkenésével növekszik, a fázisátalakulás diffúziója a nióbbium koncentráció csökkenésével csökken, és ezekben a függvényekben törés tapasztalható kb. 52 mol%

Nb_2O_5 koncentrációnál. Az ennél magasabb nióbium tartalmú kristályok esetén a fázisátalakulás inkább a relaxorokra jellemző módon történik.

A fázisátalakulás diffúziójának (δ) és az alkálifém rezgési módusokra jellemző Raman sávok félértékszélességének összehasonlításával arra következtettem, hogy a KLN kristályokban a fázisátalakulás során a Li^+ ionok (lítium vakanciák) mozgása valószínűsíthető.

7. fejezet

Summary

7.1. Preliminaries and objects

The generation of new frequencies with existing laser sources in a wide range is an important object of laser physics. Frequency doubling, frequency mixing and optical parametric amplification can be reached using nonlinear optical materials, such as potassium lithium niobate (KLN) crystal.

Tetragonal tungsten bronze (TB) type ferroelectric potassium lithium niobate ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, KLN) single crystal has attractive properties for applications in nonlinear optics, electro-optics, piezoelectric devices and seems to be a promising material for frequency conversion of laser diodes. KLN can be used for nanostructured domain materials, piezo ceramics and potential terahertz applications.

According to the phase diagram, ideal stoichiometric KLN crystals do not exist; excess Nb ions on Li sites (Nb_{Li}) are required to stabilize the crystal lattice. KLN has ferroelectric properties in the composition range of 51.5 - 55 mol% Nb_2O_5 . Crystals with high Nb_2O_5 content in this range show relaxor behaviour with broad phase transition temperature range and frequency dependent dielectric constant. The investigation of this crystal is the topic of present dissertation.

KLN melts incongruently and the composition of the crystal bulk grown from melt changes along the growth axis. This effect limits the use of KLN crystals in applications.

Variations in the composition of KLN modify the physical properties like lattice constants, Curie temperature (T_c), refractive indices and consequently the blue second harmonic generation characteristics.

The data in the literature are often unreliable because the exact cut positions of the samples in the crystal bulk are missing. However, this information is significant due to the compositional variation. Another uncertain point is the room temperature stability region in the phase diagram of KLN crystals which resulted in contradictions in the structural models published earlier.

The purpose of my PhD work was to develop a method to determine the composition of KLN crystals. Since the chemical analytical methods did not give accurate results for the amount of K_2O and Li_2O I tried to determine the concentrations from the changes of the physical parameters of KLN crystals. For this purpose several crystal samples with different compositions were investigated and the results were compared with those measured in powder samples with known compositions synthesized by the solid state reaction method.

For the determination of the room temperature stability region of the KLN single phase X-ray diffraction and dielectric measurements of KLN ceramic samples were investigated. A combined method based on UV, infrared absorption and Raman spectroscopy as well as dielectric measurements was performed for the determination of the real crystal composition. With the aid of these results a model describing the intrinsic defects in the crystal lattice was created and tested by investigating the effects of alkali ion incorporation into KLN. The phase transition of potassium lithium niobate crystals has been studied by the analysis of the results of the dielectric measurements.

This PhD work was accomplished in the Crystal Physics Department of the Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics of the Hungarian Academy of Sciences.

7.2. Experimental methods

The temperature dependence of the dielectric constant has been measured by a dielectric constant measuring device built at the Crystal Physics Department. The crystalline and the ceramic pellets have been coated with liquid silver electrodes forming plane capacitors and measured by using a HP 4274A LCR bridge at 100 kHz. The ferroelectric phase transition temperature, T_c was determined from the anomalous behavior of the dielectric constant during the heating cycle. The accuracy of the temperature measurement was estimated to be about ± 1 °C after calibrating our PtRh-Pt thermocouple mounted to the sample holder by measuring single crystal BaTiO₃ and KNbO₃ probes with known T_c values.

The ultraviolet and visible (190–900 nm region) absorption spectra were measured using a two-beam JASCO V550 spectrophotometer with a best resolution of 0.05 nm. Raman spectra were recorded by a Renishaw 1000B micro-Raman device using a red laser beam of 785 nm wavelength providing a resolution of 1 cm⁻¹. The infrared absorption spectra were measured by a BRUKER IFS66/v FTIR spectrophotometer with 0.1 cm⁻¹ maximum resolution.

7.3. New scientific achievements

1. Determination of the existence field of ferroelectric potassium lithium niobate crystal

KLN ceramic samples were synthesized by the solid state reaction method. The phases in the ceramic samples have been identified by X-ray phase analyses and dielectric measurements, followed by the determination of the room temperature stability region of the ferroelectric KLN phase. We identified the existence field of the KLN single phase in narrower limits as reported earlier in the literature. The ferroelectric KLN single phase area ended at 54 mol% Nb₂O₅ concentration. All along the solid solution field the Nb₂O₅ content was above 50 mol%, the Li₂O content below 20 mol% and the [Nb₂O₅]/[K₂O] ratio higher than 5/3.

2. Determination of the composition of the potassium lithium niobate crystal

The chemical analytical investigations of the KLN crystal samples with various compositions showed that the niobium content of the KLN crystals decreases with increasing amount of the crystallized fraction (ratio of the melt pulled out), i. e. from the top to the bottom of the crystal. As the chemical analytical method assigns only the niobium content with sufficient accuracy, for characterising the concentration of potassium and lithium other methods have to be applied. For the determination of the composition of potassium lithium niobate crystal with nondestructive methods I have investigated the KLN crystal samples with spectroscopic and dielectric measurements.

2. a. From the comparison of the results of dielectric constant measurements executed in KLN ceramic and KLN crystal samples I have determined that the niobium content of the KLN crystals decreases from the top to the bottom, in agreement with the results of the chemical analytical method. The dielectric measurements have shown that the dielectric properties of KLN are predominantly determined by the niobium content and the contribution of K/Li ratio is minor. I have observed that in the infrared absorption spectra of the OH^- vibrations the intensity ratio of the two absorption bands at 3440 and 3520 cm^{-1} (I_{3440}/I_{3520}) changes remarkably from the top to the bottom of the crystal depending on the niobium content and also on the K/Li ratio of the crystal.

2. b. After recording the ultraviolet spectra of KLN crystal samples I have observed that the UV absorption edge (defined as the wavelength for which the absorption coefficient equals to 20 cm^{-1}) is characteristic for the niobium concentration of the KLN crystal and decreases with decreasing amount of Nb_2O_5 content independently from the K/Li ratio of the crystal. The UV absorption edge position is related only to niobium stoichiometry, and reflects the presence of antisite Nb ions (Nb on Li sites (Nb_{Li})). In the Raman spectra of the KLN crystals measured in x(zz)x backscattering geometry I have found that the Raman band at $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ belonging to the vibrations of NbO_6 octaheda ($A_1(\text{TO})$ mode) also depends only on the niobium content of the KLN crystal and the Raman shift of this band increases with decreasing amount of niobium.

2. c. The real composition of potassium lithium niobate crystals can be determined by the combination of the four methods mentioned above. With the results of the chemical analytical method the relationship between the UV absorption edge or the Raman band at $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ (measured in x(zz)x geometry) and the niobium content of the KLN crystal can be calculated, so the Nb_2O_5 concentration of the crystal samples can be determined. On the basis of the dielectric results of KLN ceramic samples dielectric measurements can be used for the determination of the relationship between the Curie-temperature and the K/Li ratio of the KLN crystal samples at constant niobium content. From the niobium content and K/Li ratio the crystal composition can be determined.

3. Defect model of potassium lithium niobate crystal

I have presented the "alkali cation vacancy formation model" to describe the charge compensation of Nb_{Li} atoms and to estimate the amount of intrinsic defects from the concentration data. In this model the sublattice of Nb^{5+} ions and the oxygen sublattice are completely filled, K^+ and Li^+ ions do not occupy other sites, the extra amount of Nb_2O_5 enters only Li^+ sites and the charge compensation mechanism is established by different amounts of the Li (V_{Li}) and K (V_K) vacancies. The charge compensated chemical formula of <KLN-1> can be written as follows

$$(\text{K}_{3-z}\text{V}_{K_z})(\text{Li}_{2-x-y}\text{V}_{Li_y}\text{Nb}_{Li_x})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$$

where x , y and z denote the number of antisite Nb atoms (Nb_{Li}), V_{Li} and V_K vacancies, respectively, and the charge compensation is established by the equation: $y + z = 4x$. We can calculate the amount of defects (Nb_{Li} , V_K , V_{Li}) in a KLN sample with allowed concentration. Possible values of x , y and z are:

$$0.05 < x < 0.13, 0 < y < 0.52, 0 < z < 0.2$$

These relations limit the existence field of KLN in the phase diagram with perfect agreement with the phase limits determined from X-ray diffraction investigations. On the basis of the defect model I showed that the defect concentration in the KLN crystal increases linearly with the Nb_2O_5 content and the formation of lithium vacancies is dominant. In the existence

field of the ferroelectric KLN phase the defect concentration corresponds to at about 2.5-6.5% of the cation sites in the KLN crystal lattice.

4. Entering of alkali cations in potassium lithium niobate crystals

For the investigation of the alkali sites in KLN crystals and the verification of the alkali cation vacancy formation model I have investigated KLN crystals doped with alkali homologue ions: ${}^6\text{Li}^+$, Na^+ , Rb^+ and Cs^+ , using Raman and UV absorption spectroscopy.

4. a. The Raman shift of the $A_1(\text{TO})$ mode belonging to the NbO_6 oxygen octahedral vibration at about 640 cm^{-1} - similarly to the UV absorption edge position - depends only on the Nb_2O_5 content both in pure and alkali homologue doped KLN crystals.

4. b. In the Raman spectra of KLN crystals phonon modes at $\sim 306\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 350\text{ cm}^{-1}$ corresponding to K^+ and Li^+ ion vibrations, respectively, have been identified by Na doping and ${}^6\text{Li}$ isotope substitution. Raman measurements show that Na^+ ions substitute both Li^+ and K^+ ions in the potassium lithium niobate crystal lattice. From a comparative study of undoped and Rb doped KLN crystals it was concluded that Rb^+ ions incorporate only at K^+ sites in the lattice. These results are in good agreement with the alkali cation vacancy formation model.

However the incorporation of Cs^+ ions was found to be below the detection limit of Raman site spectroscopy. On the basis of the results of UV absorption spectroscopic measurements the stoichiometry of the KLN crystals doped with Cs^+ improves as compared with the stoichiometry of undoped KLN crystals.

5. Study of the phase transition of potassium lithium niobate crystals

I have detected that the phase transition of KLN crystals depends strongly on the composition. From the temperature dependence of the dielectric constant I have assessed that the KLN crystal samples cut from the top of the crystal show relaxor behaviour while towards the bottom of the crystal the samples show more typical ferroelectric behaviour, which can be attributed to decreasing Nb_2O_5 content, i. e. decrease of the intrinsic defect concentration.

I have observed that the maximum of the dielectric constant and the characteristic temperature of the phase transition increase the decreasing amount of Nb_2O_5 content of KLN

crystals, the diffusiveness of the phase transition decreases with decreasing amount of Nb_2O_5 concentration, and a change of the slope is found at about 52 mol% Nb_2O_5 concentration. In the case of KLN crystals containing more than 52 mol% niobium the phase transition is of relaxor type.

Comparing the diffusiveness of the phase transition with the halfwidth of Raman bands characterising the vibration modes of alkali cations I have concluded that a movement of Li^+ ions (lithium vacancies) may occur during the phase transition of KLN crystals.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani mindazoknak, akik a disszertációm megírásában szerepet játszottak. Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kovács Lászlónak, hogy tanácsaival segített átjutni a problémákon, előteremtett minden szükséges eszközt, melyre szükség volt a doktori munkám során, mindig türelemmel végighallgatott, nagyon sok tanáccsal és ötlettel látott el, rengeteg értékes dologra megtanított.

Köszönet a Wigner FK SZFI minden témához kapcsolódó kutatójának, szerepüket kiemelve Péter Ágnesnek, aki a kristályfizika elméletében hatalmas szaktudással rendelkezik, és különösen sok hasznos ötletet, tanácsot, segítséget kaptam Tőle, Lengyel Krisztiánnak, aki a laboratóriumokban mindent megmutatott, számos új elgondolását megosztotta velem és fölöttébb sok elméleti segítséget nyújtott a mérési eredmények kiértékelésénél, Polgár Katalinnak, Dravecz Gabriellának és Szaller Zsuzsannának a kristályok növesztéséért, a por-minták előállításáért és a felmerülő problémák megoldásában nyújtott sok segítségért, Matók Gyulának a kristályminták elkészítéséért, Máté Lászlónak a laboreszközök és műszerek elkészítéséért, javításáért, Horváth Valentinának és Bencs Lászlónak az analitikai vizsgálatokért, Corradi Gábornak az eredményeim összefoglalásának javításában vállalt nagymértékű segítségért, valamint Mező Bélának a dielektromos állandó mérőműszer összeállításáért. Köszönöm Veres Miklósnak a Raman mérések elvégzésénél nyújtott számottevő segítséget, Tóth Máriának a röntgen diffrakciós vizsgálatokat.

Külön köszönöm Pálfalvi Lászlónak és Veres Miklósnak a disszertációm elkészítéséhez nyújtott segítséget.

Irodalomjegyzék

- [S1] **I. Hajdara**, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, Á. Péter, Zs. Szaller, „Spectroscopic methods for the determination of the composition of potassium lithium niobate crystals”, *Phys. Stat. Sol. (c)* **4**, 1321 (2007)
- [S2] **I. Hajdara**, K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter, G. Dravecz, Zs. Szaller „Compositional dependence and structure of hydroxyl ion defects in ferroelectric potassium lithium niobate”, *Ferroelectrics* **369**, 98 (2008)
- [S3] Á. Péter, **I. Hajdara**, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, M. Tóth, „Characterization of potassium lithium niobate (KLN) ceramic system”, *Journal of Alloys and Compounds* **463**, 398 (2008)
- [S4] **I. Hajdara**, K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter and Zs. Szaller, „Effect of alkali doping on the Raman spectra of potassium lithium niobate crystals”, *Ferroelectrics* **428**, 57 (2012)
- [S5] Á. Péter, **I. Hajdara**, Zs. Szaller, K. Lengyel, L. Kovács, "Growth and stoichiometry of alkali ion doped potassium lithium niobate (KLN) crystals", *J. Cryst. Growth* (elfogadva)
- [1] Werner Kanzig „Ferroelectrics and Antiferroelectrics” Academic Press, New York (1957)
- [2] M. Lines and A. Glass, „Principles and applications of ferroelectric and related materials”, Clarendon Press, Oxford (1979)

- [3] C. F. Pulvari and W. Knebler „Phenomenological theory of polarization reversal in BaTiO₃ single crystals”, Journal of Applied Physics **29**, 1315-1321 (1958)
- [4] J. Valasek, „Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt”, Physical Review **17**, 475 (1921)
- [5] A. von Hippel, „Ferroelectricity, domain structure and phase transition of Barium Titanate”, Rev. Mod. Phys. **22** 221-237 (1950)
- [6] P. J. Chen and S. T. Montgomery, „A macroscopic theory for the existence of the hysteresis and butterfly loops in ferroelectricity”, Ferroelectrics **23**, 199-208 (1980)
- [7] J. F. Scott, „Ferroelectric memories”, Springer, ISBN 3540663878 (2000)
- [8] M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott, „Physics of thin film ferroelectric oxides”, Reviews of Modern Physics **44**, 1083 (2005)
- [9] M. Di Domenico, Jr. and S. H. Wemple, „Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects”, Journal of Applied Physics **40**, 720-734 (1968)
- [10] S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein, „Ferroelectric lithium niobate. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C”, J. Phys. Chem. Solids **27**, 997 (1966)
- [11] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, „Ferroelectric tungsten bronze - type crystal structures. I. Barium Strontium niobate Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb₂O_{5.78} ”, J. Chem. Phys. **48**, 5048 (1968)
- [12] Matthew Delgado, „Phase transition in relaxor ferroelectrics”, Dissertation, University of Illinois, Champaign (2005)
- [13] G. Sumara, „Phase transition in relaxor ferroelectrics”, J. Phys. Conds. Matter **15**, 367 (2003)
- [14] V. Bobnar, „Crossover from glassy to inhomogeneous-ferroelectric nonlinear dielectric response in relaxor ferroelectrics”, Phys. Rev. Lett. **84**, 5892 (2000)

- [15] L. E. Cross, „Relaxor ferroelectrics: an overview”, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994)
- [16] R. Clark, F. W. Ainger, J. C. Burfoot, „Trapping sites, optical damage, and thermally stimulated current in ferroelectric oxide crystals”, *J. Physique Coll.* **22 C2**, 143 (1973)
- [17] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson, J. L. Bernstein, „Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. III. Potassium lithium niobate $K_{6-x-y}Li_{4+x}Nb_{10+y}O_{30}$ ”, *The Journal of Chemical Physics* **54**, 6 (1971)
- [18] Z. Chen, M. Tagou, M. Adachi and A. Kawabata, „Growth and properties of tungsten-bronze ferroelectric potassium lithium niobate single crystals”, *Ferroelectrics* **196**, 265 (1997)
- [19] J.J. E. Reid, „Resonantly enhanced, frequency doubling of an 820 nm GaAlAs diode laser in a potassium lithium niobate crystal”, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 19 (1993)
- [20] S. C. Abrahams, L. M. Reddy, J. L. Bernstein, „Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C”, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966)
- [21] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, J. M. Reddy, „Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24 °C”, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1016 (1966)
- [22] B. A. Scott, E. A. Giess, B. L. Olson, G. Burns, A. W. Smith, D. F. O’Kane, „Potassium-lithium niobate crystals”, *Mat. Res. Bull.* **5**, 47 (1970)
- [23] T. Ikeda, K. Kiyohashi, „Study of subsolidus equilibria in $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ system”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9**, 1541 (1970)
- [24] D. H. Yoom, M. Hashimoto, T. Fukuda, „Optical properties of potassium lithium niobate single crystal grown by TSSG method”, *J. Korean Ass. Cryst. Growth* **5**, 19-24 (1995)
- [25] S. Youting, Z. Daofan, L. Hongbin, Z. Tang, F. Feidi, Y. Changxi, Z. Yong, W. Xing, „Growth and characterization of $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ single crystals obtained by the edge-defined film-fed growth technique”, *J. Crystal Growth* **194**, 379 (1998)

- [26] Y. Wan, X. Guo, J. Chen, X. Yuan, J. Chu, J. Li, „Optical properties of nonlinear potassium lithium niobate crystals”, *J. Crystal Growth* **235**, 248 (2002)
- [27] Y. B. Kim, T. H. Kim, C. S. Kim, J. N. Kim, J. H. Ro, „OH⁻/OD⁻ stretching vibration mode of ferroelectric Li_{1-x}K_xNbO₃ (x=0.05~0.6)”, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, 603-606 (1998)
- [28] T. Karaki, K. Miyashina, M. Nakatsuji, M. Adachi, „Growth and optical properties of ferroelectric K₃Li₂Nb₅O₁₅ single crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5278 (1998)
- [29] Q. Jiang, T. P. J. Han, H. G. Gallagher, „Recent developments in the growth and characterization of potassium lithium niobate (KLN) crystals for direct doubling of semiconductor lasers”, *Journal of Materials Science* **9**, 196 (1998)
- [30] T. H. Kim, Y. M. Yu, S. H. Lee, M. S. Jang, K. Lee, J.H. Ro, „Influence of stoichiometry on the optical properties of potassium lithium niobate crystals”, *Ferroelectrics* **269**, 240 (2002)
- [31] K. Polgár, A. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, „Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method”, *J. Crystal Growth* **177**, 211 (1997)
- [32] Y. B. Kim, T. H. Kim, K. Lee, J. H. Ro, „The spectroscopic parameters and hydrogen centers in ferroelectric potassium lithium niobate single crystals”, *J. Korean Phys. Soc.* **35**, 1406 (1999)
- [33] T. H. Kim, Y. M. Yu, K. Lee and J. H. Ro, „Infrared OH⁻ absorption bands in potassium lithium niobate single crystals”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **227**, 485 (2001)
- [34] International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetry, edited by T. Haha (Reidel, Dordrecht, 1983)
- [35] H. R. Xia, H. Yu, H. Yang, K. X. Wang, B. Y. Zhao, J. Q. Wei, J. Y. Wang and Y. G. Liu, „Raman and infrared reflectivity spectra of potassium lithium niobate single crystals”, *Phys. Rev. B* **55**, 14892 (1997)

- [36] R. Ilangoan, S. Balakumar, C. Subramanian, „Growth and dielectric studies of flux grown potassium lithium niobate single crystals”, *Material Chemistry and Physics* **51**, 27 (1997)
- [37] T. H. Kim, Y. B. Kim, J. N. Kim, J. H. Ro, „Czochralski growth of potassium lithium niobate single crystals with low Li content and their characterization”, *Cryst. Res. Technol.* **35**, 930 (2000)
- [38] B. E. Jun, C. S. Kim, H. K. Kim, J. N. Kim, and Y. H. Hwang, „Dielectric properties of near stoichiometric KLN crystal in the ferroelectric Curie range”, *J. Kor. Phys. Soc.* **46**, 44 (2005)
- [39] A. M. Glass, „Investigation of the electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with special reference to pyroelectric detection”, *J. Appl. Phys.* **40**, 4699 (1969)
- [40] T. Nagai, T. Ikeda, „Pyroelectric and optical properties of potassium lithium niobate”, *Japanese Journal of Applied Physics* **12**, 200 (1973)
- [41] T. C. Chong, X. W. Xu, G. Y. Zhang, H. Kumagai, „Blue SHG characteristics and homogeneity of the TSSG grown potassium lithium niobate (KLN) crystal with high Li_2O content”, *J. Cryst. Growth* **225**, 489 (2001)
- [42] S. Podlojenov, J. Stade, M. Burianek, M. Mühlberg, „Study on the ferroelectric phase transition in potassium lithium niobate (KLN)”, *Cryst. Res. Technol* **41**, 344 (2006)
- [43] Siklós Tivadar, „A ferroelektromos fázisátalakulások általános elmélete”, *Magyar Fizikai Folyóirat XXVI.*, 389-406 (1978)
- [44] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz, P. B. Jamieson, „Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics”, *Phys. Rev.* **172**, 551 (1968)
- [45] A. Simon, J. Ravez, „Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials”, *Comptes Rendus Chimie* **9**, 1268 (2006)

- [46] Z. Y. Cheng, R. S. Katiyar, X. Yao, A. S. Bhalla, „Temperature dependence of the dielectric constant of relaxor ferroelectrics”, *Phys. Rev. B* **57**, 8166 (1998)
- [47] S. Singh, „Nonlinear Optical Materials” in *Handbook of Lasers*, ed. by R. G. Pressley, (Chemical Rubber Co., Cleveland) 489-525 (1971)
- [48] L. Li, T. C. Chong, X. W. Xu, H. Kumagai, M. Hirano, „Growth of potassium lithium niobate (KLN) single crystals for second harmonic generation (SHG) application”, *J. Cryst. Growth* **211**, 285 (2000)
- [49] D. A. Roberts, „Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: A plea for standardization of nomenclature and conventions”, *IEEE J. QE* **28**, 2057 (1992)
- [50] L. G. Van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic, W. A. Bonner, „A New and Stable Nonlinear Optical Material”, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 161 (1967)
- [51] W. W. Ho, W. F. Hall and R. R. Neurgaonkar, „Progress in photorefractive tungsten bronze crystals”, *Ferroelectrics* **50**, 325 (1983)
- [52] R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory and J. R. Oliver, „Growth and properties of tungsten bronze $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ single crystals”, *Mat. Res. Bull.* **24**, 1025 (1989)
- [53] H. X. Zhang, C. H. Kam, Y. Zhou, X. Q. Han, S. D. Cheng, J. Zhou, M. B. Yu, Z. Sun, „Deposition of potassium lithium niobate films for nonlinear optical applications”, *IEEE - 6805732*, 317 (2000)
- [54] M. Adachi, M. Nakatsuji, and T. Karaki, „Piezoelectric properties of potassium lithium niobate single crystals”, *Ferroelectrics* **262**, 257 (2001)
- [55] M. Ouwerkerk, „Potassium lithium niobate: A frequency doubler for (Al,Ga)As lasers”, *Advanced Materials* **3**, 399 (1991)
- [56] J.J. E. Reid, M. Ouwerkerk, L.J.A. M. Beckers, „Potassium lithium niobate and its application to intercavity frequency doubling”, *Philips J. Res.* **45**, 199 (1992)

- [57] Y. Wan, J. Chu, S. Gou, L. Bo, T. Yu and B. Yu, „A ferroelectric frequency-doubling material - potassium lithium niobate”, *International Journal of Infrared and Millimeter waves* **22**, 1 (2001)
- [58] M. Adachi, A. Kawabata, „Elastic and piezoelectric properties of potassium lithium niobate (KLN) crystals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1969 (1978)
- [59] A. W. Smith, G. Burns, B. A. Scott and H. D. Edmonds, „Nonlinear optical properties of potassium lithium niobate”, *J. Appl. Phys.* **42**, 684 (1971)
- [60] C. X. Yang, Y. T. Song, D. F. Zhang, X. M. Wang, „Photorefractive properties of potassium lithium niobate single crystals”, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1385 (1999)
- [61] A. W. Hewat, „Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures”, *J. Phys. C. Solid State* **6**, 2559 (1973)
- [62] D. H. Yoon, C. C. Shur, T. Fukuda, „Phase matched wavelength dependent on atomic displacement in potassium lithium niobate crystals grown by micro pulling down method”, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 59 (1998)
- [63] M. N. Ahamad, S. Mizuno, T. Komatsu, K. B. R. Varma, „Nanocrystalline patterning of $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ on TeO_2 glasses by an excimer laser”, *J. Cryst. Growth* **304**, 270 (2007)
- [64] S. I. Raevskaya, L. A. Reznichenko, I. P. Paevski, V. V. Titov, S. V. Titov and J. L. Dellis, „Lead-free niobate ceramics with relaxor-like properties”, *Ferroelectrics* **340**, 107 (2006)
- [65] B. Ferguson, X. C. Zhang, „Materials for terahertz science and technology”, *Nature Materials* **1**, 26 (2002)
- [66] P. Mounaix, L. Sarger, J. P. Caumes, E. Freysz, „Characterization of non-linear potassium crystals in the terahertz frequency domain”, *Optics Communications* **242**, 631 (2004)

- [67] G. Markris, „Terahertz spectroscopy and modelling of biotissue”, Thesis for degree of doctor in electrical and electronic engineering, The University of Adelaide, Australia (2010)
- [68] Dravecz Gabriella, „Kálium-lítium niobát egykristályok növesztése: fázisanalitikai vizsgálatok a $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ternér rendszerben”, Diplomamunka ELTE, Budapest (2004)
- [69] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan, „Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO_3 ”, *Phys. Rev. B*, **45**, 2786 (1992)
- [70] M. S. Paterson, „The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials”, *Bulletin de Mineralogie* **105**, 20 (1982)
- [71] C. Y. Jang, J. H. Lee, J. J. Kim, S. H. Cho, H. Y. Lee, „Phase stability of tungsten-bronze-structured KLN ceramics: effect of excess Nb_2O_5 ”, *J. Electroceram* **13**, 847 (2004)
- [72] M. Ferriol, G. Boulon, „Potassium lithium niobate: single-phase domain boundary in the 30 mol% K_2O isopleth of the ternary system $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ and characterization of single crystal fibers”, *Mat. Res. Bull.* **34**, 533 (1999)
- [73] B. E. Jun, S. C. Song, D. J. Kim and C. S. Kim „The ionic conduction and dielectric properties of pure and Na-doped $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ crystals”, *J. Kor. Phys. Soc.* **42**, 1255 (2003)
- [74] B. E. Jun, C. S. Kim, D. J. Kim, Y. H. Hwang, H. K. Kim and L. N. Kim, „Growth of Na modified potassium lithium niobate crystal by the Czochralski method”, *J. Cryst. Growth* **270**, 374 (2004)
- [75] M. S. Kim, S. L. Xu, J. J. Lee, J. J. Kim, H. Y. Lee and S. H. Cho, „Electrical properties of $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics with substitution of Ba and Sr”, *Ferroelectrics* **69**, 21 (2005)
- [76] G. Burns, „Dirty displacive ferroelectrics”, *Phys. Rev. B*, **13**, 215 (1976)

-
- [77] J. S. Kim, D. J. Kim, J. H. Ro and J. N. Kim, „Phase transition of the compositional fluctuation on $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ crystals”, J. Kor. Phys. Soc. **35**, 1510 (1999)
- [78] A. K. Jonscher, „Dielectric relaxation in solids”, Chelsea Dielectrics, London (1983)

A. Függelék

Táblázatok

Minta száma	K ₂ O [mol%]	Li ₂ O [mol%]	Nb ₂ O ₅ [mol%]	K/Li arány	T _c [°C]	Fázis
#29/1	29	19.5	51.5	1.48	508	KLN-1
#30/1	30	18.5	51.5	1.62	493.2	KLN-1
#29/2	29	18.5	52.5	1.56	489.8	KLN-1
#30/2	30	17.5	52.5	1.71	474.1	KLN-1
#31/1	31	16.5	52.5	1.87	458	KLN-1
#30/3	30	16.5	53.5	1.81	456.2	KLN-1
#31/2	31	15.5	53.5	2	439.8	KLN-1
#31/3	31	14.5	54.5	2.13	-	KLN-2
#30/4	30	15.5	54.5	1.93	-	KLN-2
#30/5	30	14.5	55.5	2.06	-	KLN-2

A.1. táblázat. Különböző összetételű ⟨KLN⟩ egyfázisú kerámiaminták száma, összetétele (K₂O, Li₂O, Nb₂O₅ tartalma), K/Li aránya, és Curie-hőmérséklete. Az táblázat utolsó oszlopa mutatja, hogy a minta KLN-1 vagy KLN-2 fázisú.

Kristály száma	Olvadék összetétele [mol%] K : Li : Nb	Kihúzási hányad [súly%]	Nb ₂ O ₅ [mol%]
170408 T1	28:25.4:46.6	9.09	53.2
170408 A1	28:25.4:46.6	45.2	52.27
140310 T	30:23.4:46.6	6.01	53.25
170403 A	30:23.4:46.6	26.1	51.99
170405 T1	30:23.4:46.6	30.42	52.9
170405 T4	30:23.4:46.6	38.3	53.7
170314 I	32:21.4:46.6	2.87	53.76
170314 A1	32:21.4:46.6	20.22	52.53
170402 5	32:21.4:46.6	29.1	51.9
170402 A	32:21.4:46.6	35.5	52.7
170406 2	35:18.4:46.6	1.17	53.7
170406 T1	35:18.4:46.6	7.5	53.4

A.2. táblázat. Különböző összetételű KLN kristályminták száma, olvadék összetétele, a mintákhoz tartozó kihúzási hányadok és a kémiai analitikai módszerrel megállapított Nb₂O₅ koncentrációk.

Kristály száma	Olvadék összetétele [mol%] K : Li : Nb	Kihúzási hányad [súly%]	T _c [°C]	UV él [nm]
170408 T	28:25.4:46.6	14.09	409	380.6
170408 K	28:25.4:46.6	24.8	444	378.2
170408 A	28:25.4:46.6	43.23	516	370.8
140310 T	30:23.4:46.6	6.01	404	382.0
170403 T	30:23.4:46.6	20.9	432	379.3
170403 K	30:23.4:46.6	23.5	441	378.7
170403 A	30:23.4:46.6	26.5	447	378.0
170314 T	32:21.4:46.6	1.01	407.5	382.7
170314 K	32:21.4:46.6	11.55	420	381.1
170314 A	32:21.4:46.6	20.22	446.3	379.3
170406 T1	35:18.4:46.6	7.5	430.5	381.7
170406 T2	35:18.4:46.6	10.3	433	381.4
170406 T3	35:18.4:46.6	16.4	442	380.4
170406 K1	35:18.4:46.6	22.6	460.8	378.7
170406 K2	35:18.4:46.6	28.1	484.5	376.5
170406 A1	35:18.4:46.6	30.93	497	375.5
170406 A2	35:18.4:46.6	32.84	506	374.5
170709 T	32:21.4:46.6	0.3	426	380.6
170709 K	32:21.4:46.6	1.7	430.5	380.2
170709 A	32:21.4:46.6	3.2	431.5	380.05
170710 1	32:21.4:46.6	8	432.8	379.4
170710 3	32:21.4:46.6	9.1	439	378.85
170710 4	32:21.4:46.6	9.9	445.8	378.45
140604 l	30:25:45	4.5	488.8	373.35
140604 n	30:25:45	8.2	497	372.8

140604 m	30:25:45	11.9	508.9	371.6
140604 o	30:25:45	19.2	527.5	370.3
140602 2	30:22:48	5	383.5	384.7
140602 3	30:22:48	10	392	383.4
140602 4	30:22:48	28	411.5	381.6
140602 5	30:22:48	26.8	409.5	381.8
140602 6	30:22:48	21.5	399	382.8
140602 7	30:22:48	33	423	380
141108 B1T	31:21.7:47.3	22.1	453	377.45
141108 B1A	31:21.7:47.3	28.6	473.2	375.86
141108 B2T	31:21.7:47.3	33.5	488	374.1
141108 B2A	31:21.7:47.3	35.5	500.8	373.3
141108 B3T	31:21.7:47.3	38.6	512.6	372.4
141108 B3A	31:21.7:47.3	41.05	530.5	371.1
141108 c	31:21.7:47.3	10.5	411.5	381.1
141108 dT	31:21.7:47.3	15.6	417	380.3
141108 dA	31:21.7:47.3	17.5	420.3	379.9

A.3. táblázat: Különböző összetételű KLN kristályok száma, olvadék összetétele, és az adott kihúzási hányadhoz tartozó minta Curie-hőmérséklete és UV abszorpció éle.

Kristály száma	Olvadék összetétele [mol%] K : Li : Nb	Kihúzási hányad [súly%]	Raman eltolódás (640 cm^{-1} -nél)	Raman félértékszélesség (640 cm^{-1} -nél)	UV él [nm]
170408 IV-V 1/3	28:25.4:46.6	10	639.6	48.8	380.7
170408 IV-V 2/1	28:25.4:46.6	13.5	340.2	48	380.51
170408 IV-V 3/1	28:25.4:46.6	11.45	641.8	47.2	380.2
170408 IV-V 4/1	28:25.4:46.6	25.5	648.1	39	377.3
170408 IV-V 4/2	28:25.4:46.6	24.5	647.7	39.6	377.4
170408 IV-V 4/3	28:25.4:46.6	23.8	647.3	40.2	377.45
170408 IV-V 5/1	28:25.4:46.6	34.2	652.7	36.3	375.7
170408 IV-V 5/2	28:25.4:46.6	36	654.8	34	374.2
170314 Ia	32:21.4:46.6	6.2	633.8	53.8	383
170314 Ib	32:21.4:46.6	7.4	636	52.1	381.8
170314 II	32:21.4:46.6	16	642	46.5	380.1
170402	32:21.4:46.6	29.2	649	38.2	377
170406 1 a	35:18.4:46.6	28	649.3	38.6	377.1
170406 1 a	35:18.4:46.6	24.5	645.3	41.1	378
170406 1 a	35:18.4:46.6	16	641.3	47.6	380.6
170406 1 a	35:18.4:46.6	11.3	639.3	50.1	381.3
170406 1 a	35:18.4:46.6	10	637.3	52	381.7

A.4. táblázat. Különböző összetételű KLN kristályminták száma, olvadék összetétele, a minták kihúzási hányada, a $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -es Raman sávjainak eltolódása és félértékszélessége, valamint UV éle.

Kristály száma	Olvadék összetétele [mol%] K : Li : Nb	Kihúzási hányad [súly%]	Intenzitás (3440 cm^{-1} -nél)	Intenzitás (3520 cm^{-1} -nél)	Sávarány (I_{3440}/I_{3520})
170408 IV-V 4/1	28:25.4:46.6	26.8	0.083	0.083	0.993
170408 IV-V 5/1	28:25.4:46.6	35	0.113	0.083	1.361
170408 IV-V 5/2	28:25.4:46.6	33.5	0.120	0.089	1.337
170408 IV-V 2/1	28:25.4:46.6	30.5	0.068	0.071	1.249
170408 IV-V 2/2	28:25.4:46.6	25	0.111	0.089	0.950
170408 IV-V 3	28:25.4:46.6	24.2	0.070	0.076	0.925
170408 IV-V 4/2	28:25.4:46.6	26	0.072	0.072	0.986
170408 IV-V 4/3	28:25.4:46.6	23.2	0.066	0.072	0.908
170408 I-II 1	28:25.4:46.6	10	0.044	0.067	0.663
170408 I-II 2	28:25.4:46.6	11	0.044	0.066	0.673
170408 I-II 3	28:25.4:46.6	14	0.058	0.821	0.714
170408 I-II 1/1	28:25.4:46.6	19	0.061	0.084	0.723
170403 5 A	30:23.4:46.6	8.74	0.090	0.118	0.766
170314 Ia T	32:21.4:46.6	6.3	0.060	0.094	0.643
170314 Ib K	32:21.4:46.6	7.1	0.062	0.087	0.716
170314 II A	32:21.4:46.6	16	0.079	0.093	0.858
170402 A	32:21.4:46.6	29.25	0.106	0.071	1.495
170406 5 T	35:18.4:46.6	9.9	0.055	0.055	0.995
170406 4	35:18.4:46.6	11.8	0.058	0.057	1.011
170406 3	35:18.4:46.6	16	0.055	0.054	1.046
170406 2/b K	35:18.4:46.6	22.5	0.077	0.056	1.381
170406 2/a	35:18.4:46.6	21.5	0.079	0.060	1.301
170406 1/b	35:18.4:46.6	28	0.105	0.057	1.830
170406 1/a A	35:18.4:46.6	27	0.096	0.054	1.779

A.5. táblázat. Különböző összetételű KLN kristályminták száma, olvadék összetétele, kihúzási hányada, 3440 és 3520 cm^{-1} -es infravörös abszorpció sávjainak intenzitása és sávaránya.

Kristály száma	Alkálifém tartalom	Kihúzási hányad [súly%]	Raman eltolódás (640 cm^{-1} -nél)	Raman félértékszélesség (640 cm^{-1} -nél)	UV él [nm]
170710 R4	KLN	7.2	642.5	50.1	380.13
170710 R5	KLN	9	645.0	47.9	379.32
170710 R6	KLN	10.6	646.5	46.9	378.82
170803 R1	KLN	6.2	645.8	47.1	379.0
170803 R2	KLN	9	647.1	46.9	378.55
170709	KLN	12	647.8	46.0	378.2
170709	KLN	16	649.8	45.0	377.4
170402	KLN	35	653.5	42.0	374.85
170802 R7	KLN:Cs	6.5	648.4	45.8	377.86
170802 R7b	KLN:Cs	5.6	647.9	46.2	378
170806 R8	KLN:Cs	10.5	623.1	48.5	379.15
140801 R9	KLN:Na	8.2	640.9	51.1	380.6
170807 R10	KLN:Na	4.5	633.6	58.7	384.38
170807 R111	KLN:Na	7.8	637.2	53.1	381.88
170807 R112	KLN:Na	7	636.6	53.3	382.25
171104 T	KLN:Rb	13	649.2	45.2	377.5
171104 A	KLN:Rb	16	650.2	44.9	377
171105 AA	KLN:Rb	32	653.8	42.2	374.5

A.6. táblázat. Különböző összetételű KLN kristályminták száma, jelölése - adalékolt minták esetén az adalék alkálifém neve a KLN után írva, a minták kihúzási hányada, a $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ -es Raman sávjainak eltolódása és félértékszélessége, valamint UV éle. A KLN kristályok olvadék összetétele minden esetben 32 mol% K_2O , 21.4 mol% Li_2O és 46.6 mol% Nb_2O_5 volt, az egyes adalékok - Na_2O , Rb_2O , Cs_2O - moláris arányai 0.015-0.03 mol/mol értékűek voltak.

K ₂ O [mol%] alkálifém tartalom	UV él [nm]	Raman eltolódás (305 <i>cm</i> ⁻¹ -nél)	Raman félértékszélesség (305 <i>cm</i> ⁻¹ -nél)	Raman eltolódás (350 <i>cm</i> ⁻¹ -nél)	Raman félértékszélesség (350 <i>cm</i> ⁻¹ -nél)
KLN-28	380.7	305.3	24.6	355.7	40.0
KLN-28	380.8	305.4	24.5	355.3	39.6
KLN-28	380.4	305.7	24.3	355.6	39.7
KLN-28	378.4	306.7	22.7	356.6	33.9
KLN-28	375.7	307.7	21.6	357.9	33.4
KLN-28	372.5	308.6	20.1	359.1	30.3
KLN-32	374.8	308.8	19.7	360.2	25.2
KLN-32	382.9	305.8	24.3	356.4	35.7
KLN-32	381.7	306.1	23.7	356.7	32.9
KLN-32	380.4	306.6	22.8	357.4	30.9
KLN-32	376.5	308.1	20.5	359.5	26.8
KLN-35	377.1	308.5	20.0	360.6	23.1
KLN-35	377.3	308.5	20.0	360.5	23.2
KLN-35	377.9	308.2	20.8	360.3	24.2
KLN-35	378.1	308.2	20.8	360.0	24.4
KLN-35	380.8	307.2	21.8	359.01	28.1
KLN-35	381.3	307.0	22.3	358.8	28.4
KLN-35	381.7	307.0	22.3	358.3	28.6
KLN:Rb	377.5	307.2	20.8	358.5	25.8
KLN:Rb	377.0	307.3	20.6	358.8	25.6
KLN:Rb	374.5	308.3	19.4	360.3	23.2
KLN:Na	376.3	306.8	24.5	354.3	39.4
KLN:Na	375.8	307.2	24.2	354.5	39.3
KLN:Na	375.3	307.2	23.6	354.5	39.0
KLN:Na	377.4	307.4	23.2	354.9	38.7
KLN:Na	374.2	307.6	22.7	355.0	38.53

A.7. táblázat. 46.6 mol% nióbbium koncentrációjú olvadékból növesztett KLN kristálymin-ták K₂O tartalma és alkálifém tartalmának jelölése, a minták UV abszorpciós éle, a ~305 valamint a ~350 *cm*⁻¹-es Raman sávjainak eltolódása és félértékszélessége.